Postverlagsort Dresden

BAND 83 JUNI 1938 HEFT 3

UNIVERSITY OF HAWAII
JUL 13 1938
LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. **R. E. LIESEGANG**, FRANKFURT A. M.
PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. **J. REITSTÖTTER**, BERLIN

INHALT

Einladung zur XII. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft in Stuttgart 257

Hoffmann, K., u. **H. A. Wannow** (Leipzig), Vergleichende Untersuchungen der Durchlässigkeit und der Teilchenzahlen bei der Koagulation von As_2S_3-Solen (mit 5 Abb.) 258

Lottermoser, A., und **K. Edelmann** (Dresden), Über die Adsorption von aliphatischen Aminen und von Eiweißspaltprodukten an Aluminiumoxyd aus wässeriger Lösung (mit 12 Abb.) 262

Buzágh, A. v., und **K. Dux** (Budapest), Über die Haftfähigkeit von Teilchen mikroskopischer Größe, VIII. Über die Haftfähigkeit von Kalziumkarbonat-Teilchen in Elektrolytlösungen (mit 9 Abb.) 279

Kanamaru, K., T. Takada u. **K. Aikawa** (Tokio), Untersuchungen über das elektrokinetische Potential, I. Über das elektrokinetische Potential des Glases gegenüber dem Gemisch Dioxan-Wasser (mit 5 Abb.) 288

Kanamaru, K., T. Takada u. **K. Aikawa** (Tokio), Untersuchungen über das elektrokinetische Potential, II. Über das elektrokinetische Potential an den Grenzflächen Glas/Äthylalkohol—H_2O und Glas/Azeton-H_2O (mit 3 Abb.) 294

Manegold, E. (Dresden), Über Kapillarsysteme, XIX/8. Die Permeabilität kohärenter und kompakter Materie für gasförmige und gelöste Stoffe. [Experimenteller Teil. Fortsetzung und Schluß] (mit 6 Abb.) 299

Balarew, D. (Sofia), Gelwasser in Skeletten und Makrokristallen (mit 10 Abb.) . . . 319

Lüppo-Cramer (Jena), Anomale Adsorption bei photographischen Vorgängen. Zweite Mitteilung (mit 2 Abb.) 322

Nagelstein, E. (Genf), Entmischung von Emulsionen. Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von D. F. Cheesman und A. King (London) 324

WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE SAMMELREFERATE

Hoffmann, E. (Wien), Die Herstellung kolloider Präparate anorganischer Stoffe mit Hilfe hydrophiler Kolloide [Schutzkolloide] (Schluß) 324

Referate:
I. Grenzschichtforschung 332
II. Film- und Fadenforschung 332
III. Kolloidforschung 332
IV. Methoden, Apparate und Analyse . 334
V. Mineralogie und Agrikulturchemie . 335
VI. Biochemie und Medizin 336
VII. Technische Kolloidforschung. . . . 336

Bücherbesprechungen 340

Patent-Teil:
Neuschul, P. (Prag), Pharmazeutische Industrie und Kolloidchemie, IV. Ein Überblick über die kolloidchemisch bedeutungsvollen pharmazeutischen Patente aus den Jahren 1934 und 1935 348

Autoren-Register 354

Sach-Register 368

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift“** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Socher, H., Zur Patentlage auf dem Gebiet der photographischen Emulsionstechnik.

Kanamaru, K., T. Takada u. K. Maeda, Elektrokinetische Untersuchungen über die lyophilen Eigenschaften von Zellulosederivaten. IV.

Kanamaru, K., A. Shiratori u. T. Nakamura, Über die hydrophilen Eigenschaften der Zellulose und deren Derivate, VI.

Kanamaru, K., A. Shiratori u. T. Nakamura, Über die hydrophilen Eigenschaften der Zellulose, VII.

Kanamaru, K., und J. Chao, Die Aufnahme von Dämpfen verschiedener Flüssigkeiten durch Zellulose und deren Derivate.

Kanamaru, K., Untersuchungen über den Mahlungsvorgang, I.

Gold, O., und E. Guth, Untersuchungen über die Viskosität von Suspensionen und Lösungen. 9. Zur Theorie der Viskosität von Kugel- und Ellipsoidsuspensionen.

Bugyi, Bl., Farbe und Fluoreszenz der Farbstoffe im kapillaranalytischen Bilde.

Buzágh, A. v., und I. Zimmermann, Über die Haftfähigkeit von Teilchen mikroskopischer Größe, IX. Über den Einfluß der Fettsäuren auf die Haftfähigkeit von Quarzteilchen in wässerigen Lösungen.

Machu, W., Die Herstellung von entglänzten, künstlichen Gebilden aus Zellulose oder Zellulosederivaten.

Krishnan, R. S., Über die Dispersion der Depolarisation bei der Lichtstreuung in kolloiden Systemen.

Schuster, F., Brikettierung von Brennstoffen.

Krczil, F., Herstellung und Anwendung aktiver Stoffe.

Krishnan, R. S., Eine Methode zum Nachweis molekularer Aggregation durch Lichtstreuung.

Vester, C. F., Die Rahmung des Hevea-Latex mittels Kolloide.

Katsurai, T., und K. Yamasaki, Über die Entstehung ferromagnetischer Gele und einige verwandte Erscheinungen.

Neumann, K., und V. Costeanu, Quantitative Untersuchungen über rhythmische Fällungen.

Lachs, H., J. Kronman und J. Wajs, Über die Heterogenität verschiedener Zellulosearten, II.

de Bruyn, H., und S. A. Troelstra, Zur Methodik der Elektrodialyse.

de Bruyn, H., und J. Th. G. Overbeek, Über reine Silberjodidsole.

Kratky, O., Über den mizellaren Aufbau und die Deformationsvorgänge bei Faserstoffen, V. Theorie der Netzstrukturen.

Umstätter, H., Strukturmechanik zähelastischer Continua, II. Ein wellenmechanisches Theorem der Turbulenz.

Skaupy, W., Die Rechtsvereinheitlichung auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes.

Simon, W., Wissenschaftliche und technische Neuerungen in der Leim- und Gelatine-Industrie.

Erbring, H., und H. Geinitz, Über Zellulose-Neutralsalzlösungen.

Erbring, H., und H. Geinitz, Über die Aufschließung pflanzlicher Faserstoffe mit mehrwertigen Alkoholen.

Cheesman, D. F., und A. King, Zur Frage der Entmischung von Emulsionen. (Über E. Nagelsteins Bemerkungen zur gleichnamigen Arbeit.)

Frimberger, F., und J. Rehme, Über ein räumliches Modell der Viskositätsfunktion disperser Systeme.

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Beihefte“** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Kandilarow, G. G., Beitrag zur Kenntnis der Kohlenaktivierung mittels Chlorzink.

Bungenberg de Jong und Teunissen, Negative, nicht amphotere Biokolloide als hochmolekulare Elektrolyte, II. Umladung mit Neutralsalzen.

Die „Kolloid-Zeitschrift“ erscheint monatlich. Jedes Heft ist etwa 6—8 Bogen stark: 25 Bogen = 400 Seiten (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- und Sachregister) bilden einen Band. Preis des Bandes RM 20.—. Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift“ zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. — Die „Kolloid-Zeitschrift“ ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. erbitte direkt an den Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul.
Postscheckkonten: Dresden 17417, Wien 156672, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Riga 4684, Warschau 194317, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen. Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

83. Band | Juni 1938 | Heft 3

Der Vorstand der **Kolloid-Gesellschaft** ladet die Mitglieder sowie alle Freunde und Interessenten der Kolloidwissenschaft ein zur

XII. Hauptversammlung in Stuttgart

am 16. und 17. September 1938

also unmittelbar vor der

Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in Stuttgart

Hauptthema:
Kolloidchemie und einige biologisch-medizinische Probleme

Vorläufiges Programm:

Freitag und Sonnabend vormittags: Hauptvorträge.

Freitag und Sonnabend nachmittags: Einzelvorträge (Kolloid-Kolloquium).

Vorläufige Liste der Hauptvorträge.

(Reihenfolge wird noch bekanntgegeben.)

The Svedberg und Tiselius-Upsala: Über die Ergebnisse der Ultrazentrifugierung, Diffusion und Elektrophorese für die Eiweißchemie.

H. G. Bungenberg de Jong-Leiden: Koazervation und ihre biologische Bedeutung.

W. J. Schmidt-Gießen: Polarisationsoptische Analyse eines Lipoid-Eiweiß-Systems, erläutert am Außenglied der Sehzellen.

A. Frey-Wyssling-Zürich: Die Mizellarlehre, erläutert am Beispiel des Faserfeinbaus.

J. Špek-Heidelberg: Das p_H in der lebenden Zelle.

E. Wöhlisch-Würzburg: Die Blutgerinnung als kolloidchemisches Problem.

K. Apitz-Berlin: Pathologische Physiologie der Blutgerinnung.

H. Bennhold-Hamburg: Die Kolloide des Blutes in ihrer funktionellen Bedeutung für das Transportgeschehen im Organismus.

F. Lynen-München: Das Virusproblem vom chemischen Gesichtspunkt aus.

W. Schulemann-Bonn: Zur Bedeutung der Farbstoffe für die experimentelle Therapie von Infektionskrankheiten.

B. Rajewsky-Frankfurt a. M.: Struktur des Blutes, elektrisch gesehen.

Vortragsanmeldungen für kurze Einzelvorträge, auch über nicht zum Hauptthema gehörige Fragen, an

Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2.

Vergleichende Untersuchungen der Durchlässigkeit und der Teilchenzahlen bei der Koagulation von As_2S_3-Solen.

Von K. Hoffmann und H. A. Wannow. (Eingegangen am 25. März 1938.)

(Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Leipzig.)

1. In einer früheren Arbeit der Verfasser[1]) wurde gezeigt, daß Absorptionsmessungen des Lichtes mit Hilfe einer ultrarotempfindlichen Photozelle während der Koagulation zur Bestimmung von Flockungswerten dienen können. Die Lichtdurchlässigkeitswerte des Sol—Elektrolyt-Gemisches bleiben zunächst nahezu konstant und nehmen dann mit steigendem Elektrolytzusatz im engen Flockungsgebiet stark ab. Dies beruht darauf, daß bei der Teilchenzusammenlagerung, wie aus dem Rayleigh'schen Gesetz hervorgeht, die Lichtstreuung und damit auch die Absorption anwächst.

Es wurde in der zitierten Arbeit bereits darauf hingewiesen, daß besonders die Endäste der Durchlässigkeits-Konzentrationskurven je nach der Wertigkeit des dominierenden Ions Besonderheiten aufweisen (loc. cit. S. 303).

In der vorliegenden Arbeit werden nun vergleichende Untersuchungen der Lichtdurchlässigkeit in Verbindung mit ultramikroskopischen Auszählungen der Teilchen vorgenommen mit dem Ziel, einiges über den Verlauf der Koagulation und über die Struktur der gebildeten Aggregate zu erfahren.

2. Die Untersuchungen wurden an einem As_2S_3-Sol ausgeführt, welches 0,187 g im Liter enthielt. Das Sol wurde durch Verdünnen einer konzentrierteren Ausgangslösung erhalten und war zu Beginn der Versuche schon längere Zeit gealtert. Zur Bestimmung der Lichtdurchlässigkeit diente die in der oben genannten Arbeit (loc. cit.) beschriebene Apparatur mit der ultrarotempfindlichen Photozelle.

Die Auszählungen wurden mit einem Spalt-Ultramikroskop vorgenommen, und zwar diente dazu die in der Arbeit des Verfassers[2]) beschriebene Anordnung mit einer Quecksilberhöchstdrucklampe[3]). Jeder Einzelwert wurde aus ca. 300 Auszählungen ermittelt. Zur Erleichterung wurde mit einem Metronom gezählt.

Die Ausführung der Flockungsversuche geschah folgendermaßen: Zunächst wurde das Sol mit dem Elektrolyten gemischt, und die Lichtdurchlässigkeit nach einer Zeitspanne von 5 Min. bestimmt. Zur gleichen Zeit wurden 10 ccm des Gemisches in 50 ccm einer 0,1 proz. Gelatinelösung (elektrodialysiert) pipettiert. Diese Lösungen wurden nach 8—26 Stunden nach geeigneter weiterer Verdünnung ausgezählt.

Diese Methode, die zuerst von R. Zsigmondy angewendet wurde, verhindert zumindest bei geringeren Elektrolytkonzentrationen eine weitere Aggregation der Teilchen. Dies bewies auch eine Bestimmung der Lichtdurchlässigkeit einer Probe, die sich im Verlauf von 20 Stunden nicht änderte.

3. Die mit diesen Methoden erhaltenen Versuchsergebnisse sind in Tabelle I—III zusammengefaßt. In den Tabellen sind gegen die Molarität bzw. den Aktivitätskoeffizienten des Kations die relative Lichtdurchlässigkeit, die Teilchenzahlen im Zählvolumen, die Verdünnung, ferner die auf die Verdünnung 1 bezogenen Teilchenzahlen und die auf das reine Sol = 100 bezogenen Teilchenzahlen angegeben. Die Ergebnisse werden durch die Fig. 1—3 veranschaulicht. Es sind hier gegen die f_k^+ sowohl die Durchlässigkeit als auch die relativen Teilchenzahlen aufgetragen.

Tabelle I. KCl.

KClm	f_k^+	rel. Durchläss.	Teilchenzahl**)	Verdünnung	reduz. Teilchen	rel. Teilchen
0,00	1,00	100	0,750*	0,00148	507	100
0,06	0,75	98	0,820	0,00148	553	109
0,08	0,722	87	1,526	0,00321	474	94
0,09	0,707	31	1,230	0,00550	213	41
0,10	0,695	2,2	1,290	0,0910	14,2	2,8
0,12	0,671	4,4	0,326	0,107	3,04	0,6

*) Mittel aus 2 Beobachtungen.
**) Auszählung nach 24 Stunden.

Tabelle II. $MgCl_2$*).

$MgCl_2$m	f_k^+	rel. Durchläss.	Teilchen gez.	Verdünnung	reduz. Teilchen	rel. Teilchen
0,0000	1,00	100	—	—	507	100
0,0010	0,777	97	0,59	0,00148	398	79
0,0015	0,735	51	1,12	0,320	350	69
0,0020	0,700	19	1,56	0,0385	40,5	8
0,0025	0,672	13	0,714	0,0909	7,85	1,6
0,0030	0,645	12	0,494	0,0909	5,46	1,1

*) gezählt nach 5 Stunden.

[1]) H. A. Wannow und K. Hoffmann, Kolloid-Z. **80**, 294 (1937).
[2]) K. Hoffmann, Kolloid-Z. **83**, 9 (1938).
[3]) Versuchslampe der Studiengesellschaft f. elektr. Beleuchtung m. b. H. (Osram-Konzern).

Tabelle III. $LaCl_3$*).

$LaCl_3$m	f_K^+	rel. Durchlass.	Teilchen gez.	Verdünnung	reduz. Teilchen	rel. Teilchen
0,0000	1,00	100	0,750	0,00148	507	100
$0,0_4298$	0,870	93	1,74	0,00349	580	114
$0,0_4497$	0,835	59	1,74	0,00826	211	41
$0,0_4745$	0,803	30	0,640	0,167	3,8	0,7
$0,0_4994$	0,776	22	0,197	0,0909	2,2	0,4
$0,0_3124$	0,753	20	**)	**)		

*) Gezählt nach 16 Stunden.
**) Eingetretene Flockung.

Es zeigt sich bei allen Elektrolyten ein sehr ähnlicher Kurvenverlauf für Durchlässigkeit und Teilchenzahl.

Sowohl bei $LaCl_3$ als auch bei KCl werden bei geringen Elektrolytkonzentrationen, die noch keinen Einfluß auf die Durchlässigkeit ausüben, eine größere Anzahl von Teilchen beobachtet als beim reinen Sol. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß im reinen Sol eine Anzahl Amikronen vorhanden sind, die durch geringe Elektrolytzusätze zu ultramikroskopisch sichtbaren Teilchen aggregieren.

Die Endäste der Durchlässigkeitskurven liegen für die verschiedenen Elektrolyttypen, wie die Figuren zeigen, in sehr verschiedener Höhe. Es zeigte sich jedoch, daß bemerkenswerterweise und wider Erwarten die Teilchenzahlen in diesen Gebieten nur unwesentlich voneinander differierten. Zur näheren Veranschaulichung dieses Befundes sind in der Fig. 4 nochmals die Endwerte der Durchlässigkeit und der Teilchenzahlen in vergrößertem Maßstabe dargestellt. Man sieht, daß einerseits die Teilchenzahlkurven in allen 3 Fällen denselben Endwert erreichen, trotzdem die Durchlässigkeitskurven in der schon früher beschriebenen Weise mit der Wertigkeit des Kations variieren: die größte Enddurchlässigkeit findet sich bei $LaCl_3$, die geringste bei KCl.

Von Einzelheiten sei folgendes noch erwähnt:

Während sich beim KCl und beim $MgCl_2$ die Untersuchungen auch bei großen Elektrolytkonzentrationen leicht durchführen ließen, bereitete

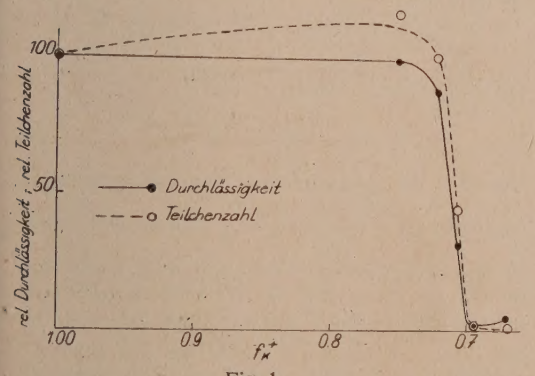


Fig. 1

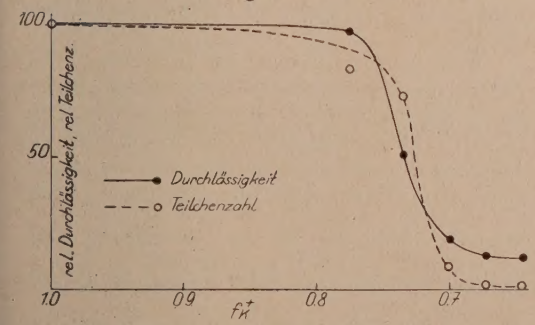


Fig. 2

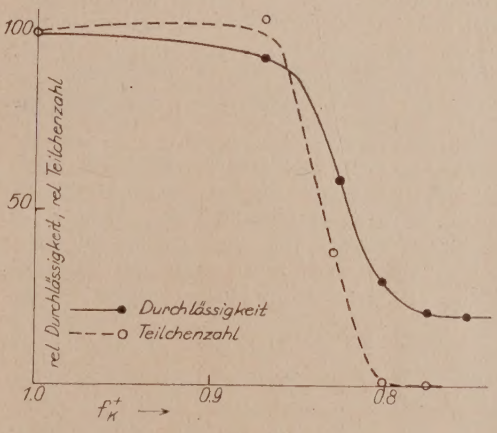


Fig. 3

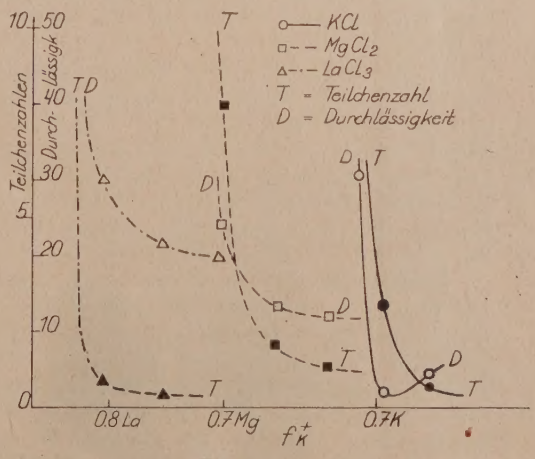


Fig. 4

dies beim $LaCl_3$ gewisse Schwierigkeiten, da sich hier die Teilchen in einem besonders labilen Zustand befinden und beim Abpipettieren zu größeren Flocken zusammentreten. Das zeigt auch Tabelle IV, in welcher die Auszählungen der mit

Tabelle IV.
Teilchenzahl in der Abhängigkeit von der Zeit.

Elektrol.	Mol.	f_{k^+}	Durchl. Proz.	rel. Teilchenz. nach 5 Min.	15 Std.
KCl	0,12	0,671	4,4	2,23	2,48
$LaCl_3$	$0{,}0_4745$	0,803	30	4,90	3,0
$LaCl_3$	$0{,}0_4994$	0,776	22	2,75	1,15

Gelatine geschützten Lösungen nach verschiedenen Zeitspannen eingetragen sind. Während bei Flockung mit KCl die Teilchenzahl praktisch konstant bleibt, sind die Partikeln bei großen $LaCl_3$-Konzentrationen noch so instabil, daß sie sogar in den mit Gelatine geschützten Lösungen noch zu größeren Aggregaten zusammentreten. Daher konnte auch die größte $LaCl_3$-Konzentration, bei welcher der Durchlässigkeitswert angegeben ist, nicht ausgezählt werden.

4. Voranstehende Versuche geben eine Antwort auf die Frage, ob die Verschiedenheit in der Lichtdurchlässigkeit koagulierender Systeme je nach der Wertigkeit des fällenden Ions auf einer Verschiedenheit der Teilchenzahl oder der Teilchenbeschaffenheit im koagulierenden System beruht. Da die Teilchenzahl sich als praktisch unabhängig von der Wertigkeit des flockenden Elektrolyten erweist, müssen wir also die beobachteten Unterschiede auf eine verschiedene Beschaffenheit der flockenden Teilchen zurückführen. Eine einfache Variation der Größe der Primärteilchen ohne gleichzeitige Änderung physikalischer Eigenschaften kommt offenbar nicht in Frage.

In allen Fällen handelt es sich um Aggregate von Einzelteilchen. Aggregate können sich unterscheiden in ihrer „Packungsdichte". Die Primärteilchen können m. a. W. verschieden dicht zueinander gelagert sein; die mit immobilisierten Wasserschichten erfüllten Abstände zwischen den Primärteilchen im Aggregat können also verschieden groß sein.

Nehmen wir eine solche verschieden dichte Lagerung der Primärteilchen an, so würde sich aus vorliegenden Versuchen ergeben, daß die dreifach geladenen La-Ionen die dichteste Lagerung, die K-Ionen umgekehrt die geringste Packungsdichte bei der Koagulation herbeiführen. Denn da wir uns hier noch im Gebiete der Beugungstrübung befinden, würde ein lockeres Aggregat trotzdem wie ein einheitliches größeres wirken, also eine größere Lichtmenge abbeugen als ein zwar dichteres, aber kleineres Aggregat. Diese Folgerungen sind in Übereinstimmung auch mit den folgenden theoretischen Ausführungen.

5. Es war von Interesse, zu untersuchen, wie weit die Rayleigh'sche Theorie auf die voranstehenden Versuchsergebnisse anwendbar ist. Man wird von vornherein jedoch nicht mehr als halbquantitative Übereinstimmung erwarten dürfen, da viele Voraussetzungen der Theorie nur näherungsweise erfüllt sind.

Nach der Rayleigh'schen Theorie ist die von einem Teilchen gestreute Lichtmenge[4])

$$I = 16/9\,\pi^2\,k \cdot \frac{R^6}{\lambda^4 \cdot r^2}, \qquad (1)$$

wobei I die Intensität des abgebeugten Lichtes, R den Teilchenradius und r den Abstand zwischen Teilchen und Beobachtungspunkt bedeutet; k eine Konstante, in welche die Differenz der Brechungsindizes eingeht. Das gesamte abgebeugte Licht ist noch mit der Oberfläche der Kugel $4\pi r^2$ und mit der Teilchenanzahl $N\,dx$ in dem Volumen mit Seiten $1; 1; dx$ zu multiplizieren. Die Intensität des auf der Weglänge dx zerstreuten Lichtes ist dann

$$dI = -I \cdot 64/9\,\pi^3 \cdot k \cdot N \frac{R^6}{\lambda^4}\,dx.$$

Diese Gleichung integriert lautet:

$$I = I_0 \cdot e^{-64/9\,\pi^3 \cdot k \cdot N \cdot \frac{R^6}{\lambda^4} \cdot x}. \qquad (2)$$

Dies ist die gewöhnliche Lichtabsorptionsgleichung, in der $\frac{64}{9} \cdot \pi^3 \cdot k \cdot N \cdot \frac{R^6}{\lambda^4}$ gleich dem Extinktionskoeffizient μ ist. Diese Gleichung kann dazu dienen, aus den bekannten Werten von λ, k und N den Teilchenradius R auszurechnen. Da in unserem Falle jedoch die Wellenlänge und die Konstante k nur sehr näherungsweise bestimmt werden kann, soll von dieser Berechnung abgesehen werden.

Man kann jedoch noch auf andere Weise versuchen, die Abnahme der Durchlässigkeit während der Koagulation durch die Zunahme der Rayleighstrahlung infolge der Teilchenvergrößerung theoretisch zu erfassen und mit dem experimentellen Befund zu vergleichen. Zu diesem Zwecke wird der Ausdruck $\frac{64}{9}\,\pi^3 \cdot k \cdot \frac{1}{\lambda^4}$ zu einer Konstanten α zusammengefaßt. Hier ist nun der Extink-

[4]) Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden (Dresden 1924), 79.

tionskoeffizient nur noch von N und R abhängig. R und N hängen bei Annahme kugelförmiger Teilchen und eines bestimmten spezifischen Gewichtes (d) und einer unveränderlichen Menge As_2S_3 (c) im ccm folgendermaßen zusammen:

$$\frac{4\pi}{3} \cdot R^3 \cdot N \cdot d = c; \quad R^3 = \frac{3 \cdot c}{4\pi \cdot d} \cdot \frac{1}{N}.$$

Setzt man nun diesen Ausdruck in die Formel (2) ein, so erhält man die folgende Beziehung zwischen Teilchenzahl und Extinktionskoeffizient: $\mu = \alpha' \cdot \frac{1}{N}$, in der α' eine neue Konstante bedeutet.

Zur experimentellen Prüfung dieser einfachen Gleichung sind in der folgenden Tabelle V die Extinktionskoeffizienten für alle Sol—Elektrolyt-Gemische angegeben. Zu ihrer Berechung dienten die ebenfalls in der Tabelle V eingetragenen Apparatkonstanten. Weiterhin enthält die Tabelle die in der Formel vorkommenden Werte von N und die Logarithmen von Extinktion und $1/N$.

Tabelle V.

μ	log μ	$1/N$	log $1/N$
		KCl	
0,0847	0,928–2	1,00	1,000
0,0887	0,948–2	0,92	0,962–1
0,1054	0,021–1	1,06	0,025
0,255	0,406–1	2,44	0,387
0,638	0,805–1	37	1,574
0,537	0,730–1	167	2,223
		$MgCl_2$	
0,0847	0,928–2	1,00	0,000
0,0892	0,950–2	1,27	0,104
0,183	0,262–1	1,45	0,161
0,321	0,506–1	12,5	1,067
0,380	0,579–1	62,5	1,796
0,390	0,591–1	91	1,959
		$LaCl_3$	
0,0847	0,928–2	1,00	0,00
0,0947	0,976–2	0,86	0,942–1
0,1605	0,206–1	2,43	0,386
0,259	0,413–1	143	2,155
0,301	0,479–1	250	2,389

Schichtdicke der Küvette = 30,0 mm
Durchlässigkeit des reinen Sols = 55,7 Proz.
Extinktionskoeffizient des reinen Sols $J = J_0 \cdot 10^{-\mu' d}$
$\mu = 0{,}0847$
Zählvolumen = 7910 μ^3
Dichte von As_2S_3 = 3,46
Teilchenradius im reinen Sol = 46 mμ.

Fig. 5 enthält die gemessenen Beziehungen zwischen Extinktion und Teilchenzahl. Wegen der besseren Übersicht wurden die Werte in ein logarithmisches Koordinatensystem eingezeichnet. Der aus der Theorie folgende Zusammenhang zwischen diesen Größen ist durch die gestrichelte Gerade dargestellt.

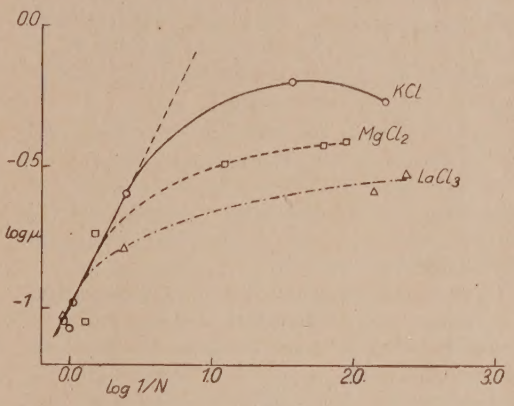


Fig. 5

Man ersieht aus der Fig. 5, daß zunächst im Gebiet großer Teilchenzahlen (kleines $1/N$) die experimentellen Werte der Theorie gut folgen, daß sie aber mit zunehmendem $1/N$ je nach Art des flockenden Elektrolyten mehr oder weniger stark von der Theorie abweichen. Beim KCl tritt nach einem Maximum eine Umkehrung des Kurvenverlaufs auf, während die $MgCl_2$- und $LaCl_3$-Kurven offenbar experimentell nicht soweit verfolgt werden können. Daß die KCl-Kurve hier am höchsten liegt, wird, wie bereits erwähnt, daran liegen, daß hier die größten und lockersten Teilchen entstanden sind, während anderseits beim $LaCl_3$ die Teilchen die kompakteste Struktur aufweisen.

Aus diesen Versuchen können, wie oben erwähnt, keine definitiven Schlußfolgerungen gezogen werden, ob die Rayleigh'sche Theorie in den untersuchten Fällen gilt. Wie auch andere Autoren gefunden haben, gibt sie die Beobachtungen dann gut wieder, wenn die Teilchen im Vergleich zur Lichtwellenlänge sehr klein sind. Mit wachsender Teilchengröße treten dann stärkere Abweichungen der experimentell bestimmten Daten von der Theorie auf. Dies geht auch aus folgender Betrachtung hervor: Nimmt man an, daß in einem Sol die Teilchenzahl während der Koagulation auf den tausendsten Teil gefallen ist, was durchaus zutreffen kann, so müßte nach dem Rayleigh'schen Gesetz der Extinktionskoeffizient tausendmal so groß werden, was selbstverständlich niemals eintritt. Die Theorie ist daher nur als eine im Gebiet kleiner Teilchen gültige Näherung aufzufassen.

Zusammenfassung.

1. Es werden in vorliegender Arbeit Untersuchungen der Lichtdurchlässigkeit von As_2S_3-Solen während der Koagulation mit Hilfe einer ultrarotempfindlichen Photozelle durchgeführt. In Verbindung mit den Durchlässigkeitsmessungen werden die Teilchenzahlen durch ultramikroskopisches Auszählen bestimmt.

2. Die Kurven der Lichtdurchlässigkeit und der Teilchenzahl, aufgetragen gegen den Aktivitätskoeffizienten des flockenden Ions, zeigen in allen Fällen einen ähnlichen Verlauf. Sowohl Durchlässigkeit als auch Teilchenzahl nehmen im Flockungsgebiet stark ab.

3. Bei den Endästen der Durchlässigkeiten, die je nach Wertigkeit des flockenden Ions verschiedene Werte aufweisen, haben die Teilchenzahlen annähernd die gleichen Werte. Hieraus wird gefolgert, daß Größe und Struktur der gebildeten Aggregate, insbesondere ihre Packungsdichte, die Verschiedenheit der Durchlässigkeit bewirken. Danach geben hochwertige flockende Ionen, wie z. B. La-Ionen, kleine und dichtgepackte Aggregate bei der Flockung, einwertige Ionen lockere, aber größere.

4. Eine Anwendung der Rayleigh'schen Theorie auf den Koagulationsverlauf ergibt im Bereich kleiner Teilchen eine annähernde Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Bei größer werdenden Teilchen weicht die theoretische Kurve immer mehr von der experimentellen ab. Dies wird darauf zurückgeführt, daß die Theorie in dem betrachteten Teilchengrößengebiet nicht mehr gültig ist.

* * *

Verfasser danken an dieser Stelle der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung von Stipendien und für die Überlassung apparativer Hilfsmittel. Gleichfalls gilt unser Dank Herrn Professor Wo. Ostwald für sein Interesse an vorliegender Arbeit.

Über die Adsorption von aliphatischen Aminen und von Eiweißspaltprodukten an Aluminiumoxyd aus wäßriger Lösung.*)

Von A. Lottermoser und K. Edelmann. (Eingegangen im März 1938.)

A. Einleitung.

Die Erforschung des Aufbaues von Eiweißkörpern ist ohne eine möglichst genaue Trennung der bei ihrer Hydrolyse als Spaltprodukte auftretenden Aminosäuren schwer denkbar.

Diesem Ziel dienen bisher zwei im wesentlichen brauchbare Verfahren, und zwar von Emil Fischer[1]) und von Dakin[2]). E. Fischer verestert zuerst das Aminosäuregemisch mit Alkohol und Chlorwasserstoff, setzt aus den Esterhydrochloriden durch Alkali die Aminosäureester in Freiheit und unterwirft diese hierauf der fraktionierten Destillation. Dagegen nutzt Dakin die verschiedene Löslichkeit gewisser Gruppen von Aminosäuren in Butylalkohol aus.

Beide Methoden, die überdies ziemlich langwierig sind und ein erhebliches präparatives Können erfordern, leiden auch bei vollkommenster Beherrschung aller ihrer Einzelheiten an den unvermeidlichen Mängeln, die allen präparativen Methoden anhaften.

Die einzigartigen Erfolge, welche der chromatographischen Adsorptionsmethode bei der Gewinnung und Reinigung zuweilen winziger Mengen kompliziertest aufgebauter Naturkörper aus riesengroßen Massen manchmal undefinierbarer Gemische beschieden waren, legen es nahe, diese physikalisch-chemische Methode auf ihre Verwertbarkeit zur Trennung von Aminosäuregemischen zu prüfen.

Wie Zechmeister und v. Cholnoky in ihrer bekannten Monographie „Die chromatographische Adsorptionsmethode" im Kapitel ‚Die theoretischen Grundlagen der Chromatographie' des näheren ausführen, ist die theoretische Seite des Aufbaues eines Chromatogramms besonders im Hinblick auf die Adsorptionskoeffizienten der beteiligten Mischungspartner noch ungeklärt. Es muß auch mit Rücksicht auf die sicher nicht geringen mathematischen Schwierigkeiten aussichtslos erscheinen, die vor allem vom experimentellen Standpunkt so überaus wünschenswerte theoretische Übersicht über das Gesamtproblem zu gewinnen und dies nicht zuletzt deshalb, weil vor allen Dingen die experimentellen Daten der Teilprobleme fehlen.

Um nun das spezielle Problem der chromatographischen Trennung von Aminosäuren überhaupt bearbeitbar zu machen, sollen in dieser

*) Unter Benutzung der Diss. von K. Edelmann.
[1]) E. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 433 (1901).
[2]) H. D. Dakin, Biochemical J. **12**, 290 (1918).

Arbeit die experimentellen Grundlagen hinsichtlich der Adsorptionskoeffizienten geschaffen werden.

Es müssen zu diesem Zweck die Adsorptionsisothermen der wesentlichsten bekannten Mischungspartner von Eiweißhydrolysaten aufgenommen werden. Um hieraus Voraussagen über das mutmaßliche Verhalten dieser Eiweißspaltprodukte, die hinsichtlich ihrer Konstitution ziemlich verschieden aufgebaut sind, bei ihrer chromatographischen Trennung gewinnen zu können, werden in Ergänzung hierzu noch die Adsorptionsisothermen gewisser verwandter aliphatischer Amine aufgenommen.

B. Theoretischer Teil.

1. Das Problem der chromatographischen Adsorption.

Obgleich die Frage nach dem Wesen der Adsorption für die theoretische Klärung der bei der chromatographischen Adsorptionsmethode sich abspielenden Vorgänge sicher eine große Rolle spielt, muß sie doch im Rahmen dieser Arbeit unerörtert bleiben, da bekanntlich bei der Adsorption verschieden aufgebauter Stoffe auch ganz verschiedene Kräfte und Vorgänge mitspielen.

So werden beispielsweise das Ammoniak und seine alkylsubstituierten Derivate, die Amine, in einer anderen Art und Weise adsorbiert werden als reine Aminosäuren, z. B. Glykokoll und Alanin, welche anders aufgebaut sind, und anders wieder Halbamidsäuren, für welche Asparagin als Beispiel genannt sei. Ganz anders wieder liegen die Verhältnisse natürlich bei der Adsorption von Farbstoffen, welche mehr oder weniger vollkommene Reihen von konjugierten Doppelbindungen enthalten.

Es leuchtet jedenfalls ein, daß außerdem die Reihenfolge verschiedener Verbindungen in einem Chromatogramm noch abhängt von ihrer Konstitution im allgemeinsten Sinne des Wortes, von ihrer Molekülgröße und von ihrem Adsorptionskoeffizienten bezogen auf das jeweils angewandte Adsorptionsmittel.

Eine große Rolle spielt in dieser Richtung natürlich auch die Natur des angewandten Lösungsmittels, etwa in Ansehung seines Dipolcharakters, sowie die Beschaffenheit des Adsorptionsmittels selbst. Zum Beispiel wird ein Adsorptionsmittel unbeschadet seiner chemischen Herstellungsart in seiner Aktivität stark beeinflußt werden von seiner Korngröße und damit von seiner Gesamtoberfläche. Ebenso wird ein Adsorptionsmittel mit hydrophilen Eigenschaften, wie etwa Al_2O_3, gegenüber Wasser als Lösungsmittel sich anders verhalten als gegenüber hydroxylfreien Lösungsmitteln wie Benzin oder Benzol.

Ferner ist auch die Art der Herstellung bzw. Vorbehandlung eines Adsorptionsmittels sicher nicht ohne Einfluß auf die Aktivität sowie auf die Reihenfolge der adsorbierten Verbindungen. So hat z. B. Schwab[3]) festgestellt, daß das nach Brockmann standardisierte Al_2O_3 der Firma E. Merck ca. 2 Proz. Natrium enthält. Diese Zusammensetzung sowie die Aktivierung durch Erhitzen auf eine bestimmte Temperatur ist sicher die Ursache für die bekannt große Aktivität dieses Adsorptionsmittels. Ruggli und Jensen[4]) erhöhten dagegen die Aktivität des käuflichen reinen Al_2O_3 gegenüber basischen Farbstoffen durch eine Behandlung mit Leitungswasser, was sie auf eine Beladung der Oberfläche mit Kalk zurückführen.

Wenn nun auch der Gesamtvorgang der chromatographischen Trennung, wie Manegold zuerst feststellte, modellmäßig als eine Art Sichtungsvorgang gedeutet werden kann, wobei man als Vergleich die Vorgänge in einem Windsichter heranziehen kann, so zeigen doch die obigen Ausführungen, daß es in jedem einzelnen Fall auf das Zusammenspielen aller überhaupt wirksamen Faktoren ankommt, wie dieser Sichtungsvorgang verläuft.

Jedenfalls erscheint es angesichts dieser Tatsachen, wie schon in der Einleitung erwähnt, selbst unter Heranziehung des Manegold'schen Modells aussichtslos, vom allgemeinen theoretischen Standpunkt aus etwa für den Fall des dieser Arbeit zugrunde liegenden Problems Voraussagen über die chromatographische Trennbarkeit der Eiweißspaltprodukte oder gegebenenfalls über die Reihenfolge in der Adsorptionssäule zu machen.

Diese theoretischen Schwierigkeiten lassen es zwecklos erscheinen, das zur Rede stehende Problem gleich durch praktische Chromatogrammaufnahmen lösen zu wollen, da es zwar prinzipiell wohl möglich wäre, daß irgendein bestimmtes theoretisches Gemisch trennbar ist, daß aber bei anderen qualitativen und quantitativen Zusammensetzungen sowohl die Reihenfolge eine andere wird als auch die Trennbarkeit in Frage gestellt sein kann. Außerdem müßten infolge der Farblosigkeit der Eiweißspaltprodukte entweder die Ultraviolettfluoreszenzfarben der einzelnen Spaltprodukte scharf unterschieden sein, was wohl noch nicht bekannt ist, oder aber es müßten scharf

[3]) G. Schwab, Angew. Chem. **50**, 546, 691 (1937).
[4]) P. Ruggli und P. Jensen, Helv. chim. Acta **18**, 624 (1935).

unterschiedliche Pinselstrichfarbreaktionen[5]) für die einzelnen Spaltprodukte ermittelt werden. Hierfür liegt auch noch kein erschöpfendes Material vor. Für die praktische Chromatographie müßte außerdem das für diesen Fall bestgeeignete Lösungsmittel und Adsorptionsmittel ausfindig gemacht werden.

Auf Grund all dieser Tatsachen ist es notwendig, zu allererst die Seite des Problems aufzuklären, die ja tatsächlich auch die Hauptrolle spielt, nämlich die Bestimmung der Adsorption in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration, d. h. Aufnahme von Adsorptionsisothermen an einem geeigneten Adsorptionsmittel.

2. Das Adsorbens.

Als Adsorbentien erscheinen grundsätzlich zunächst alle diejenigen geeignet, die auch sonst für die Zwecke der chromatographischen Adsorptionsmethode angewandt werden.

Folgende Überlegungen zeigen jedoch, daß es zweckmäßig ist, eine engere Wahl zu treffen. In diesem Zusammenhang sei zunächst hingewiesen auf die Versuche von D. Ackermann und H. G. Fuchs[6]) über die Adsorption stickstoffhaltiger Substanzen aus wässerigen Lösungen mittels Lloyd's Reagens oder Frankonit, einem natürlichen Aluminiumsilikat, in Anwesenheit von 5proz. Schwefelsäure. Diese Arbeit zeigt, daß die Aminosäuren zwar adsorbiert werden, aber in bezug auf die Trennbarkeit dieser Eiweißspaltprodukte noch keine positiven Ergebnisse vorliegen.

Es erscheint daher aussichtsreicher, nicht irgendwelche beliebigen Adsorbentien, wie etwa $CaCO_3$, MgO, Silikagel bzw. Kieselsäurehydrat u. a. anzuwenden, sondern sich die Erfahrungen zunutze zu machen, die als erster Willstätter[7]) unter Anwendung von Aluminiumoxydhydraten bei seinen bekannten Untersuchungen über die Anreicherung, Reinigung und Trennung von Enzymen gesammelt hat. Es sei in diesem Zusammenhang noch auf die Arbeit von Lottermoser und Jung[8]) hingewiesen, die sich mit der Reinigung von Katalase mittels Aluminiumoxydhydraten befaßt.

Da die Enzyme selbst stickstoffhaltige Körper, wenn auch größtenteils unbekannter Konstitution, darstellen, liegt es nahe, als Adsorbens für die Aufnahme der Adsorptionsisothermen ebenfalls Aluminiumoxyd zu verwenden.

Die meisten Aluminiumoxydhydrate scheiden deshalb aus, weil sie in feuchtem Zustande mengenmäßig nicht genau festzulegen sind, was für die Ermittlung der quantitativen Adsorption unerläßlich ist. Außerdem schwanken die Hydrate in ihrer Zusammensetzung auch bei Einhaltung gleicher Herstellungsbedingungen. Die Oberflächenbeschaffenheit bleibt auch bei einzelnen Präparaten nicht konstant, da Alterungserscheinungen auftreten. Der Hauptgrund jedoch, aus welchem die experimentelle Verwendung von Aluminiumoxydhydraten unterbleiben muß, ist der, daß sie wegen ihrer nicht eindeutig definierbaren Beschaffenheit, d. h. also wegen der sicher sehr schwankenden Adsorptionseigenschaften, für die Füllung von Adsorptionssäulen nicht geeignet erscheinen. Diese Bedingung muß jedoch gestellt werden, da es ja das Ziel dieser Arbeit ist, die Grundlagen zu schaffen für die experimentelle chromatographische Trennung von Eiweißspaltprodukten. Deshalb kommt tatsächlich auch nur festes Al_2O_3 in Frage.

Es sollen, worüber im experimentellen Teil näher berichtet wird, Fasertonerde nach Wislicenus, ferner das bekannte Al_2O_3, standardisiert nach Brockmann, der Firma E. Merck, und solche Aluminiumoxyde, die durch eindeutige Röntgendiagramme charakterisiert sind, auf ihre Verwendbarkeit geprüft werden.

F. Haber[9]) hat die Oxyde und Oxydhydrate des Aluminiums, welche durch ein eigenes Kristallgitter charakterisiert sind, eingeteilt in die α-Reihe: „Korund = Al_2O_3", „Diaspor = $Al_2O_3 \cdot 1\,H_2O$" und in die γ-Reihe: „γ-Aluminiumoxyd = Al_2O_3", „Böhmit = $Al_2O_3 \cdot 1\,H_2O$", welcher den Hauptbestandteil des Minerals Bauxit[10]) bildet und „Hydrargillit = $Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$". Zwischen Böhmit und Hydrargillit gibt es noch kontinuierliche Übergänge, die man zu einem Teil als die Bayerite bezeichnet[11]).

Alle anderen Aluminiumoxydhydrate haben weder ein ihnen eigenes Kristallgitter noch ein stabiles Existenzgebiet. Sie sind entweder amorph, d. h. sie stellen ein mit Wasser durchtränktes Haufwerk von Molekeln dar, das sich erst im Laufe

[5]) L. Zechmeister, L. von Cholnoky und E. Ujhely, Bull. Soc. Chim. biol. **18** (1936), zit. nach Zechmeister und Cholnoky, „Die chromatographische Adsorptionsmethode".

[6]) D. Ackermann und H. G. Fuchs, Hoppe-Seiler's Z. physiol. Chem. **240**, 198 (1936).

[7]) R. Willstätter und H. Kraut, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 3601 (1922); **56**, 150, 1117 (1923).

[8]) A. Lottermoser und C. Jung, Kolloid-Beih. **41**, 8—10 (1934).

[9]) F. Haber, Naturwiss. **13**, 1007 (1925), vgl. auch 39.

[10]) J. Böhm, Z. anorg. allg. Chem. **149**, 205 (1925).

[11]) R. Fricke, Z. anorg. allg. Chem. **175**, 249 (1928).

der Zeit gittermäßig ordnet, oder sie bilden durch parasitäre Einlagerung von Wasser in fremde Gitter labile Verbindungen[12]), die erst allmählich durch kontinuierliche Übergänge in einen der oben genannten Endzustände übergehen.

Da Korund wegen der zu benötigenden hohen Temperatur schwierig herzustellen ist und Diaspor, abgesehen von einigen älteren, unbestimmten Angaben[13]), noch nicht künstlich dargestellt worden ist, werden die Versuche auf γ-Al_2O_3, das Monohydrat Böhmit und das Trihydrat Hydrargillit der γ-Reihe beschränkt. Vergleichsweise soll auch ein natürlicher Bauxit in die Versuchsreihe aufgenommen werden.

Als Maßstab für ihre Verwendbarkeit als Adsorbens kommt nicht nur eine mengenmäßig gute Adsorptionsfähigkeit sondern auch eine möglichst weitgehende Konstanz der Adsorptionswerte in Betracht.

3. Die zu adsorbierenden Substanzen.

Die Vorversuche werden mit der einfachsten stickstoffhaltigen Verbindung, dem Ammoniak bzw. Ammonsalzen, vorgenommen. Es soll bei verschiedenem p_H adsorbiert werden, da, wie die Arbeit von Koschara[14]) über die Adsorptionsanalyse wässeriger Lösungen an Bleicherden zeigt, der Wasserstoffionenkonzentration hierbei eine nicht zu unterschätzende Bedeutung zukommt. Ebenso sollen die Salze des Ammoniaks mit verschiedenen Anionen adsorbiert werden, um den eventuellen Einfluß der Anionenwertigkeit in bezug auf die Adsorption von Ammoniak aus Ammonsalzen kennenzulernen.

Diese Adsorption der Ammonsalze ist auch deshalb von Wichtigkeit, weil die zum kritischen Vergleich mit zu untersuchenden homologen Reihen von Aminen ebenfalls aus ihren Salzlösungen adsorbiert werden, und zwar der Einfachheit halber in Gestalt ihrer Hydrochloride. Der nähere Grund hierfür liegt darin, daß der größere Teil der hierfür in Frage kommenden Amine in Wasser gar nicht bzw. nur äußerst schwer löslich ist.

Bevor auf die schon in der Einleitung angedeutete Notwendigkeit eines Vergleichs der Aminosäureadsorption mit der Adsorption von Aminen und Aminsubstitutionsprodukten theoretisch eingegangen wird, seien zunächst alle die Eiweißspaltprodukte aufgeführt, deren Adsorptionsisothermen in dieser Arbeit aufgenommen werden.

Homologe Amino-mono-karbonsäuren:

Glykokoll	= Aminoessigsäure
d-Alanin	= α-Aminopropionsäure
dl-α-Aminobuttersäure	
d-Valin	= α-Amino-isovaleriansäure
l-, d-, dl-Leucin	= α-Amino-isocapronsäure
d-Isoleucin	= α-Amino-β-methylvaleriansäure
dl-Norleucin	= α-Amino-n-capronsäure

Substituierte Amino-mono-karbonsäuren:

dl-Serin	= α-Amino-β-oxy-propionsäure
l-Cystin	= Di-(α-amino-β-thiopropionsäure)
dl-Methionin	= α-Amino-γ-methylmercapto-buttersäure
d-Arginin	= α-Amino-δ-guanidino-n-valeriansäure
l-Phenylalanin	= α-Amino-β-phenyl-propionsäure
d-Lysindihydrochlorid	= α-, ε-Diamino-n-capronsäure · 2 HCl
l-Tyrosin	= α-Amino-β-para-oxyphenyl-propionsäure
l-Jodgorgosäure	= 3,5-Dijodtyrosin

Amino-di-karbonsäuren:

l-Asparaginsäure	= Aminobernsteinsäure
l-Asparagin	= Halbamid der Aminobernsteinsäure
d-Glutaminsäure	= α-Aminoglutarsäure

Heterozyklische Aminosäuren:

l-Tryptophan	= α-Amino-β-indolpropionsäure
l-Histidin	= α-Amino-β-imidazolylpropionsäure
l-Prolin	= α-Pyrrolidinkarbonsäure
l-Oxyprolin	= γ-Oxy-pyrrolidin-α-karbonsäure.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind bei den vorstehenden einzelnen Substanzen nicht die hinreichend bekannten und aus jedem Lehrbuch ersichtlichen Strukturformeln aufgeführt worden, sondern bei jeder Substanz deren unzweideutige Nomenklaturbezeichnung. Der Hinweis auf die Konstitution ist unerläßlich, da durch den Vergleich mit den noch aufzuführenden Aminen und Aminsubstitutionsprodukten eine Deutung des quantitativen Einflusses verschiedener Substituenten auf die Adsorption, insbesondere der Aminosäuren selbst, versucht werden soll.

Zu diesem Zwecke werden die Adsorptionsisothermen homologer Reihen von primären, sekundären und tertiären Aminen, d. h. in Form ihrer wasserlöslichen Hydrochloride, aufgenommen. Hierdurch soll vor allem der Einfluß der Kettenlänge untersucht werden. Dabei geschieht die Mituntersuchung sekundärer und tertiärer Amine der wissenschaftlichen Vollständigkeit halber. Möglicherweise sind dadurch ebenfalls interessante Anhaltspunkte zu gewinnen.

[12]) W. Biltz und G. Lehrer, Z. anorg. allg. Chem. **172**, 302 (1928).

[13]) Vgl. Gmelin's Handbuch der anorg. Chemie, Bd. 35, Teil B, 126.

[14]) W. Koschara, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **239**, 89 (1936).

Es werden also die folgenden Amine adsorbiert:

Primäre Amine:

Methylaminhydrochlorid
Äthylaminhydrochlorid
n- und iso- Propylaminhydrochlorid
n- und iso- Butylaminhydrochlorid
n- und iso- Amylaminhydrochlorid
n-Heptylaminhydrochlorid
n-Dodecylaminhydrochlorid
n-Oktodecylaminhydrochlorid

Sekundäre Amine:

Dimethylaminhydrochlorid
Diäthylaminhydrochlorid
Di-n-propylaminhydrochlorid
Di-n-butylaminhydrochlorid
Di-n-amylaminhydrochlorid

Tertiäre Amine:

Trimethylaminhydrochlorid
Triäthylaminhydrochlorid
Tri-n-butylaminhydrochlorid

Ebenso soll die Adsorption der folgenden Reihe homologer Diamine

Äthylendiamindihydrochlorid
Trimethylendiamindihydrochlorid
Tetramethylendiamindihydrochlorid = Putrescin
Pentamethylendiamindihydrochlorid = Cadaverin

ermittelt werden.

Um ferner den Einfluß alkoholischer OH-Gruppen und die Veränderung der Substitutionsstellung studieren zu können, werden außerdem die Adsorptionsisothermen von Colamin = β-Aminoäthylalkohol, von Glukosamin, einem der wenigen karboxylfreien Eiweißspaltprodukte, sowie β-Alanin = β-Aminopropionsäure aufgenommen. Der Vollständigkeit halber wird bei dieser Gelegenheit noch Taurin = β-Aminoäthansulfonsäure, welches einen stark negativen Substituenten aufweist, mit untersucht.

Es möge nicht unerwähnt bleiben, daß bezüglich der Aminosäuren, auch soweit man nur streng homologe Reihen betrachtet, äußerst schwer Voraussagen über ihr Verhalten zu machen sind. Der Hauptgrund hierfür liegt darin, daß die Aminosäuren in wässeriger Lösung bekanntlich zur Bildung von Zwitterionen[15]) befähigt sind.

Die Aminosäuren gehören zu den amphoteren Elektrolyten, d. h. sie verhalten sich in wässeriger Lösung sowohl als Säuren wie auch als Basen, indem sie je nach dem herrschenden p_H Wasserstoffionen abgeben oder aufnehmen. Die saure Funktion wird hierbei von der Karboxylgruppe, die basische von der Aminogruppe ausgeübt. Charakteristisch für die sich amphoter verhaltenden Elektrolyte ist nun, daß in dieser Molekülart die saure und die basische Gruppe gleichzeitig dissoziiert ist. Allgemein läßt sich das schreiben:

$$^{+}NH_3 \cdot R \cdot COO^{-}.$$

Ein amphoterer Elektrolyt, ein Zwitterion, ist demnach als ein Protonisomeres des undissoziierten neutralen Moleküles aufzufassen, wobei das Proton, der Wasserstoffkern, einmal an die COO^{-}-Gruppe gebunden ist, das andere Mal an die NH_2-Gruppe.

$$^{+}NH_3 \cdot R \cdot COO^{-} = NH_2 \cdot R \cdot COOH.$$

N. Bjerrum[16]) folgert nun aus seinen grundlegenden Untersuchungen, daß die aliphatischen Aminosäuren in neutraler Form überwiegend zwitterionisiert sind. Da es aber kein Mittel gibt, den Anteil der Zwitterionen an den undissoziierten Molekülen experimentell genau zu bestimmen, und da der Grund der Zwitterionenbildung sicher konstitutionell, z. B. durch die Kettenlänge, bedingt ist, so ist es verständlich, daß die Aminogruppen in ihrer adsorptiven Wirksamkeit jeweils verschieden stark beeinflußt werden. Auch aus diesem Grunde ist eine theoretische Betrachtung zur Frage der Adsorbierbarkeit von Aminosäuren erst an Hand der experimentell bestimmten Adsorptionsisothermen möglich.

Bei polar gebauten Körpern, wie sie z. B. in Gestalt der Amine vorliegen, erscheinen die Verhältnisse zwar durchsichtiger, es sollen jedoch die diesbezüglichen Erörterungen gemeinsam mit denjenigen über die Aminosäuren in dem Kapitel „Schlußfolgerungen" behandelt werden.

4. Das Lösungsmittel.

Alle Adsorptionsversuche werden in wässeriger Lösung durchgeführt. Es erübrigt sich, die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel näher zu begründen, da ja die Hydrolyse der Eiweißkörper stets in wässeriger Lösung durchgeführt wird. Auch werden nach der Feststellung von F. B. Hofmann[17]) die Aluminiumoxydpulver im allgemeinen von Wasser besser benetzt als von organischen Flüssigkeiten, was dem lyophilen Charakter des Aluminiumoxyds entspricht.

Die einfachen Aminosäuren sind am leichtesten in Wasser löslich. Da die Wasserlöslichkeit

[15]) G. Bredig, Z. physik. Chem. **13**, 323 (1894); F. W. Küster, Z. anorg. allg. Chem. **13**, 136 (1897).

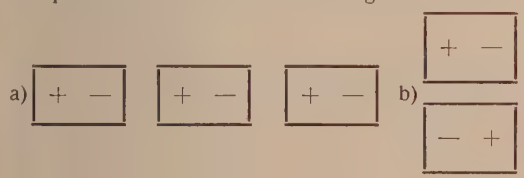
[16]) N. Bjerrum, Z. physik. Chem. **104**, 147 (1923).

[17]) F. B. Hofmann, Z. physik. Chem. **83**, 418 (1913).

durch die beiden polaren Gruppen bedingt ist, nimmt sie normalerweise mit steigender Größe des Kohlenwasserstoffrestes ab.

Die als Zwitterionen vorliegenden Aminosäuremoleküle besitzen nun mit ihren freien entgegengesetzten Ladungen ein außerordentlich großes Dipolmoment. Ja, es liegt hier sogar der seltene Fall vor, daß die gelösten Moleküle ein größeres Dipolmoment haben als das Wassermolekül selbst, denn die Aminosäuren erhöhen noch die Dielektrizitätskonstante des Wassers, wie die Untersuchungen von P. Walden und O. Werner[18]), G. Hedestrand[19]) und M. Frankenthal[20]) zeigen.

Moleküle mit derartig großem Dipolmoment müssen in wässeriger Lösung zu einer großen, entweder kettenförmigen (a) oder paarweisen (b) Assoziation[21]) neigen, weil dabei eine Abnahme der potentiellen elektrischen Energie stattfindet.



Tatsächlich wird aber eine weit geringere Assoziation beobachtet, als nach der elektrischen Konstitution der Moleküle zu erwarten ist, eine Erscheinung, welche sich nur dadurch erklären läßt, daß die Ladungen der Aminosäuren teils sich gegenseitig innermolekular absättigen, teils mit den Wasserdipolen in Wechselwirkung treten.

5. Adsorptionsmethodik.

Zur Durchführung einer Adsorptionsanalyse stehen grundsätzlich zwei Wege zur Verfügung, die Schüttelmethode oder die chromatographische Adsorptionsmethode, je nachdem, was man erreichen will.

Wird die Lösung von einer oder mehreren Substanzen mit einem geeigneten Adsorbens genügend lange geschüttelt, so tritt je nach den Mengenverhältnissen und den Adsorptionskoeffizienten eine bestimmte Verteilung der Substanzen zwischen fester und flüssiger Phase, ein Gleichgewicht, ein. Die Substanzen dringen mehr oder weniger tief in die einzelnen Körnchen des Adsorbens ein und reichern sich dort an. So enthält das Adsorbat ein Gemisch, das nur schwer zerlegt werden kann.

Nach der chromatographischen Adsorptionsmethode dagegen läßt man das Adsorbens nur in einer bestimmten Richtung durchströmen, wobei die in der Lösung vorliegenden Substanzen sich je nach ihrer Adsorptionsaffinität nacheinander zonenweise im Adsorbens anreichern und durch Zerschneiden dieses „Chromatogramms" leicht getrennt werden können. In dieser leichten Trennbarkeit liegen die großen Erfolge begründet, welche der von M. Tswett[22]) geschaffenen chromatographischen Adsorptionsmethode in den letzten Jahren beschieden waren, seitdem sie von R. Kuhn[23]) und dessen Mitarbeitern wiederentdeckt worden ist.

Man muß also nach der chromatographischen Methode arbeiten, wenn man Substanzen aus teilweise verdünntesten Lösungen anreichern oder trennen will.

H. Wislicenus[24]) hat unabhängig hiervon das gleiche Verfahren, von ihm Filtermethode genannt, auch quantitativ gestaltet für die Bewertung der Gerbmaterialien und hierfür eine geeignete Adsorptionsapparatur geschaffen. Nach dieser Filtermethode durchdringt die Lösung von unten her das Adsorbens und wird oben abgehebert, ein Verfahren, welches allerdings heute durch die chromatographische Fluoreszenzanalyse nach W. Graßmann[25]) überholt sein dürfte.

Das Durchströmenlassen der Lösung in einer Richtung hat jedoch den Nachteil, daß der zuerst mit der Lösung in Berührung kommende Teil des Adsorbens auch zuerst die Substanz bis zu seiner Sättigung adsorbiert und die nachfolgenden Teile der Adsorptionssäule sich erst nach und nach an der Adsorption beteiligen. Es kommt also schwer und nur langsam, erst nach mehrmaligem Durchströmenlassen, zur Ausbildung eines Gleichgewichts.

Da aber zur Durchführung der vorliegenden Arbeit Adsorptionsisothermen aufgenommen werden sollen, muß dieses Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase unbedingt hergestellt werden, und so kommt hier nur die Schüttelmethode in Betracht. Beim Schütteln einer Lö-

[18]) P. Walden und O. Werner, Z. physik. Chem. **129**, 405 (1927).
[19]) G. Hedestrand, Z. physik. Chem. **135**, 37 (1928).
[20]) M. Frankenthal, Z. physik. Chem., Abt. B, **19**, 328 (1932).
[21]) Wo. Pauli und E. Valkó, „Kolloidchemie der Eiweißkörper" (Dresden 1933).
[22]) M. Tswett, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1352 (1908).
[23]) R. Kuhn, H. Winterstein und E. Lederer, H. **197**, 141; H. **200**, 108 (1931).
[24]) H. Wislicenus, Collegium **1906**, 83.
[25]) W. Graßmann und O. Lang, Collegium **1935**, 114, 401.

sung mit einem Adsorbens stellt sich das Gleichgewicht schnell ein, weil das gesamte Adsorbens sofort an der Adsorption beteiligt wird. Auch ist es zur Durchführung von Reihenversuchen, wie sie bei dieser Arbeit nötig sind, wesentlich, daß hierfür keine besondere Adsorptionsapparatur benötigt wird.

C. Experimenteller Teil.

1. Die quantitative Bestimmung der stickstoffhaltigen Substanzen aus wässeriger Lösung.

Den Gehalt der Lösungen an Ammonsalz, Amin oder Aminosäure stellt man am besten durch eine Stickstoffbestimmung fest, zumal da in dieser Arbeit die Stickstoffaufnahme am meisten interessiert. Es ist eine Kontrollbestimmung jeder Stammlösung und die Bestimmung der einzelnen Versuchslösungen nach der Adsorption notwendig. Für diese nur in geringer Menge vorliegenden Substanzen in verdünnter wässeriger Lösung eignet sich am besten die Halbmikrokjeldhalbestimmung nach E. Abderhalden und A. Fodor[26]). Der Vorteil dieser Methode besteht darin, daß die Ammoniakdestillation mit Unterdruck durchgeführt wird, und daß Serienbestimmungen gleichzeitig möglich sind, was bei Aufstellung von Versuchsreihen sehr erwünscht ist.

Die Amine und Aminosäuren werden in der üblichen Weise mit einem Oleum—Schwefelsäure-Gemisch unter Zugabe von Kupfersulfat und Kaliumsulfat zu Ammonsulfat zersetzt. In den meisten Fällen genügt eine Zersetzungsdauer von 15 Minuten. Nur bei komplizierter zusammengesetzten Substanzen sind wesentlich längere Zeiten nötig. Aber auch hier läßt sich eine Beschleunigung durch Zugabe von Selen[27]) in Form von seleniger Säure erreichen. Diese Selenzugabe hat sich bei Durchführung der Bestimmungen gut bewährt.

F. Kutscher und H. Steudel[28]) machen darauf aufmerksam, daß bei der Bestimmung von Lysin und Histidin nach der Kjeldhalmethode etwas Stickstoffverlust auftritt. Da aber S. Sörensen und A. Andersen[29]) nur bei Lysin die Werte 0,3 Proz. zu tief gefunden haben, wird diese Ungenauigkeit bei den folgenden Versuchen außer acht gelassen, zumal sie innerhalb der bei dieser Arbeit angenommenen Fehlergrenze von einem Prozent liegt, und nur für eine genügend lange Zersetzungsdauer Sorge getragen.

Nach der Zersetzung wird der Kjeldhalkolben mit der nun als Ammonsulfat vorliegenden Substanz in die von Abderhalden beschriebene Apparatur eingespannt (die Ammonsalzlösungen kommen gleich in diese Apparatur), die Lösung alkalisch gemacht und das frei gewordene Ammoniak in der Siedehitze mit Unterdruck in die Vorlage getrieben. Nach dem Erkalten wird durch Zurücktitrieren der vorgelegten n/10-Säure das übergegangene Ammoniak quantitativ ermittelt und daraus der Substanzgehalt der ursprünglichen Lösung errechnet.

[26]) E. Abderhalden und A. Fodor, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **98**, 190 (1917).

[27]) W. Illarionow und N. Ssolowjewa, Z. analyt. Chem. **100**, 328; **101**, 254 (1935).

[28]) F. Kutscher und H. Steudel, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **39**, 12 (1903).

2. Die Durchführung der Versuche.

Wie schon im theoretischen Teil erwähnt, genügt es zum kritischen Vergleich der verschiedenen stickstoffhaltigen Substanzen, den besonders charakteristischen Anfangsteil der Adsorptionsisothermen aufzunehmen. Aber aus zu stark verdünnten Lösungen zu adsorbieren, empfiehlt sich auch nicht, weil dann die Genauigkeit der Halbmikrokjeldhalbestimmung nicht mehr ausreicht und die bedeutend mehr experimentelle Erfahrung erfordernde Mikrobestimmung an ihre Stelle treten müßte. Die diesbezüglichen Versuche ergeben, daß es am vorteilhaftesten ist, aus Lösungen mit 0,25 bis 2 Millimolen Substanz in 20 ccm zu adsorbieren.

Für alle Adsorptionsversuche gelangen je 5 g Adsorbens zur Anwendung, die in 60-ccm-Glasstopfenflaschen genau eingewogen sind. Die zu adsorbierenden Substanzen werden, und zwar die Ammonsalze als $^1/_{10}$ normale, die Amine und Aminosäuren, soweit es ihre Löslichkeit gestattet, als $^1/_{10}$ molare Lösungen hergestellt, im folgenden Stammlösungen genannt. Durch diese Maßnahme wird erreicht, daß bei den stark dissoziierten Ammonsalzen in 10 ccm jeder Lösung ein Milliäquivalent Ammoniak enthalten ist, bei den bezüglich der Aminogruppe undissoziierten Aminen und Aminosäuren ein Millimol Substanz.

Wie leicht einzusehen ist, und wie diesbezüglich durchgeführte Versuche zeigen, übt der Reinheitsgrad der Substanzen einen großen Einfluß auf die quantitative Adsorption aus. Deshalb werden die Ammonsalze in analysenreiner Form verwendet und bei den Aminen und Aminosäuren auf Schmelzpunktreinheit geachtet.

Die einzelnen Versuchsreihen werden nun folgendermaßen aufgestellt:

Es gelangen 4 Flaschen mit je 5 g Adsorbens zur Anwendung. In die erste werden 15 ccm Wasser aus einer Bürette eingefüllt, in die zweite 10 ccm und in die dritte 5 ccm. Dazu werden auf die gleiche Weise in die erste Flasche 5 ccm der zu untersuchenden Stammlösung eingefüllt, in die zweite 10 ccm, in die dritte 15 ccm und in die vierte 20 ccm Lösung. Es enthalten die Flaschen demnach 0,5, 1,0, 1,5 und 2,0 Milliäquivalente bzw. Millimol Substanz in je 20 ccm Wasser.

Die so für die Adsorption vorbereiteten Flaschen werden in der Schüttelmaschine geschüttelt, bis sich ein Gleichgewicht zwischen der festen und flüssigen Phase gebildet hat. Hierbei darf nicht zu kräftig geschüttelt werden, um eine Veränderung der Oberflächeneigenschaften des Adsorbens durch Zertrümmerung desselben zu vermeiden. Anschließend werden die Lösungen 5 Minuten in einer Zentrifuge mit 2000 Umdrehungen vom Adsorbens abzentrifugiert und 10 ccm der Stickstoffbestimmung unterworfen.

Die Veranschaulichung der Versuchsergebnisse geschieht graphisch derart, daß man die pro Gramm Adsorbens aufgenommene Substanzmenge (x/m) in Abhängigkeit von der Gleichgewichts-, Endkonzentration ($c—x$) aufträgt, wobei x die aufgenommene Substanzmenge, m die verwendeten g Adsorbens und c die Anfangskonzentration bedeuten. Verbindet man nun diese aufgezeichneten Punkte, so ergeben sie eine Kurve, eine „Adsorptionsisotherme". Die Aufstellung dieser Adsorptionsisothermen geschieht in Anlehnung an frühere Arbeiten aus diesem Institut[30]).

[29]) S. Sörensen und A. Andersen, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **44**, 429 (1905).

[30]) Vgl. A. Lottermoser und P. Neubert, Kolloid-Beih. **45**, 4—6 (1936).

Zur Kontrolle wird eine zweite Versuchsreihe aufgestellt, bei der aber die Lösungen auf die Zwischenwerte gebracht werden. Es wird also mit 0,25, 0,75, 1,25 und 1,75 Milliäquivalenten bzw. Millimolen Substanz in 20 ccm Wasser adsorbiert.

Liegen nun die graphisch dargestellten Werte der ersten und der zweiten Versuchsreihe alle auf der gleichen Kurve, so wird auf die Kontrollbestimmung einzelner Punkte verzichtet.

3. Vorversuche.

Es sollen zunächst die allgemeinen Versuchsbedingungen bzw. die Faktoren, welche die Adsorption beeinflussen, untersucht werden. Zu diesem Zwecke wird eine Ammonchloridstammlösung auf eine mittlere Konzentration gebracht, so daß sie ein Milliäquivalent Ammoniak in 20 ccm Wasser enthält und die Ammoniakadsorption an je 5 g des heute für die chromatographische Analyse am meisten verwendeten, käuflichen Aluminiumoxyds, standardisiert nach Brockmann, bestimmt.

a) Abhängigkeit der Adsorption von der Zeit. Um festzustellen, nach welcher Zeit sich das Adsorptionsgleichgewicht einstellt, wird in einer Versuchsreihe nach verschiedener Zeit die erreichte Ammoniakadsorption aus der Ammonchloridlösung bestimmt.

Tabelle I.

Dauer der Adsorption in Min.	c Milliäqu. NH_3 in 20 ccm	$\frac{x}{m}$ Milliäqu. NH_3	$c-x$ Milliäqu. NH_3 in 20 ccm
1	1,0	0,052	0,739
2,5	1,0	0,051	0,743
5,0	1,0	0,057	0,713
7,5	1,0	0,059	0,704
10,0	1,0	0,059	0,706
20,0	1,0	0,059	0,704

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß sich das Gleichgewicht bereits nach den ersten Minuten einstellt. Nach 7,5 Minuten ergibt sich keine Änderung mehr. Um sicher zu gehen, wird daher die Adsorptionsdauer für alle folgenden Versuche auf das doppelte, auf 15 Minuten, festgesetzt.

b) Abhängigkeit der Adsorption von der Temperatur. Eine weitere Versuchsreihe mit einem Milliäquivalent Ammoniumchlorid in 20 ccm Wasser und 5 g Brockmann-Aluminiumoxyd wird aufgestellt, wobei in einem Wasserbad von verschiedener Temperatur adsorbiert und die Flasche mit dem Versuchsgemisch ab und zu mit der Hand geschüttelt wird. Wie die bei 20° C auf diese Weise und die bei Zimmertemperatur in der Schüttelmaschine durchgeführten Versuche zeigen, besteht kein Unterschied zwischen beiden Arten zu schütteln.

Tabelle II.

Adsorptionstemperatur in ° C	c Milliäqu. NH_3 in 20 ccm	$\frac{x}{m}$ Milliäqu. NH_3	$c-x$ Milliäqu. NH_3 in 20 ccm
5	1,0	0,067	0,666
20	1,0	0,059	0,705
40	1,0	0,057	0,714
60	1,0	0,056	0,721
80	1,0	0,056	0,719

Bei niedriger Temperatur ist die Adsorption etwas besser, doch sind die Unterschiede innerhalb des bei wässerigen Lösungen möglichen Temperaturbereiches sehr gering. Im folgenden werden daher alle Adsorptionsversuche bei Zimmertemperatur in der Schüttelmaschine durchgeführt.

c) Abhängigkeit der Adsorption von der Natur des Adsorbens. Im theoretischen Teil dieser Arbeit sind bereits diejenigen Adsorbentien angegeben, auf welche die Auswahl beschränkt worden ist. Bevor auf die Adsorption selbst eingegangen wird, soll erst die genaue Herstellung der selbst hergestellten Adsorbentien beschrieben werden.

Darstellung der Fasertonerde nach Wislicenus[31]):

In einem gewöhnlichen, mit Henkel versehenen emaillierten Kochtopf von etwa 14—15 cm Durchmesser und gleicher Höhe werden 100—200 g feiner Aluminiumgrieß von 1 bis 2 mm Körnung mit 200 ccm 5proz. Natronlauge unter starkem Umschwenken bis zur kräftigen Wasserstoffentwicklung angeätzt. Den entstehenden grauen Schlamm spült man unter einem kräftigen Strahl der Wasserleitung mehrmals hinweg, wiederholt diese Anätzung rasch mit etwas Wasser unter Zusatz von Natronlauge bis zur kräftigen Wasserstoffentwicklung, spült wieder rasch öfters ab, bis das abgegossene Wasser ganz klar wird, gibt dann 20 ccm kalt gesättigte Quecksilberchloridlösung hinzu — stets unter starkem Schwenken des entstandenen dunklen Schlammes — spült wiederum diesen grauen Schlamm mit starkem Wasserstrahl hinweg, gießt das Wasser rasch ab bis zur Tropfenbildung und setzt dann unter Umschwenken ein Gemisch von 4 ccm Nitrobenzol, 20 ccm Äther, 20 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser hinzu.

Nachdem man die sich stark erhitzende Masse einige Stunden sich selbst überlassen hat, wird die aufgeblähte, gelblich gefärbte, trockene Masse der Tonerde von den Aluminiumresten durch ein Sieb von 0,5 mm Lochweite abgetrennt und in einer kleinen, mit Blech bedeckten Eisenpfanne bei mäßiger Rotglut aus-

[31]) Diese Vorschrift ist eine verbesserte der im Collegium 1906 veröffentlichten und wurde freundlicherweise von Herrn Prof. Wislicenus zur Verfügung gestellt.

geglüht. Zur Entfernung des feinsten Staubes und etwa noch vorhandener Aluminiumkörner wird die Tonerde abgeschlämmt, indem man eine Aufschlämmung mit 90proz. Alkohol in einem Zylinder $^1/_4$ Stunde absitzen läßt, dann in einen zweiten Zylinder umgießt und eine Stunde absitzen läßt. Die beiden sich hierbei absetzenden Fraktionen der Tonerde besitzen die besten Adsorptionseigenschaften, sie werden vermischt und gut verschlossen im Exsikkator aufbewahrt.

Vor der Benutzung wird diese Fasertonerde noch in kleinen, zum Verbrauch bestimmten Mengen in einem großen Porzellantiegel schwach ausgeglüht.

Darstellung von γ-Aluminiumoxyd nach W. Biltz und A. Lemke[32]):

Eine wässerige Aluminiumchloridlösung wird mit Ammoniak versetzt und der bis zur Chlorfreiheit ausgewaschene Niederschlag während drei Stunden im elektrischen Ofen bei 800° C geglüht.

Darstellung von Böhmit nach L. Havestadt und R. Fricke[33]):

23,5 g $Al(NO_3)_3 + 9\ H_2O$ werden in 1 Liter Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt und unter großem Überschuß an Ammoniak unter starkem Rühren rasch gefällt. Es entsteht eine voluminöse Fällung, welche man absitzen läßt und mit je 1 Liter Wasser länger aufkocht (etwa 5mal), bis sich der Niederschlag nicht mehr absetzt. Man läßt einen Tag stehen und filtriert dann den Niederschlag ab. Wie die Arbeit von A. Lottermoser und C. Jung[34]) zeigt, besitzt die auf diese Weise dargestellte plastische Masse das Röntgendiagramm des Böhmits. Dieser Böhmit wird nun zur Trocknung noch zwei Stunden auf 300° erhitzt, ohne daß hierbei eine Zersetzung zu befürchten ist[35]).

Darstellung von Hydrargillit nach A. Simon und O. Fischer[36]):

Man läßt in eine etwa 50proz. NaOH-Lösung eine gesättigte Lösung von Aluminiumnitrat eintropfen. Der ausfallende kristalline Niederschlag wird solange dekantiert, bis er nicht mehr klar absitzt. Danach filtriert man ihn und wäscht ihn mit heißem Wasser, bis die alkalische Reaktion gegen Lackmus verschwunden ist. Der Niederschlag zeigt nach A. Lottermoser und C. Jung[37]) das Röntgendiagramm des Hydrargillits. Zur Trocknung wird er noch 3 Stunden auf 150° erhitzt, da nach J. M. van Bemmelen[38]) erst bei Temperaturen über 170° Zersetzung eintritt.

Die gekauften Adsorbentien, Fasertonerde nach H. Wislicenus der Firma E. Merck, Al_2O_3 standardisiert nach Brockmann der Firma E. Merck, Al_2O_3 reinst der Firma Gehe, Dresden, und ein natürlicher Bauxit von der Zusammensetzung

Al_2O_3 = 57,24 Proz.
Fe_2O_3 = 19,52 Proz.
SiO_2 = 3,13 Proz.
TiO_2 = 2,90 Proz.
Glühverlust = 15,85 Proz.
CaO = 1,14 Proz.

gelangen so zur Verwendung, wie sie geliefert werden. Dagegen sollen die selbst hergestellten Präparate, außer der Fasertonerde, zum besseren Vergleich auf gleiche Korngröße gebracht werden, indem in Anlehnung an die Arbeit von G. Hüttig und A. Peter[39]) nur die Teile Verwendung finden, die durch ein Sieb von 70 Maschen pro Zentimeter gerade noch hindurch gehen, von einem Sieb mit 75 Maschen pro Zentimeter aber zurückgehalten werden.

Zur Feststellung der verschiedenen Adsorptionsfähigkeit werden je 5 g Adsorbens mit 0,5,

Tabelle III zu Figur 1. Abhängigkeit der Adsorption von der Natur des Adsorbens.

Adsorbens	c Milliäqu. in 20 ccm H_2O	$\frac{x}{m}$ Milliäqu.	$c-x$ Milliäqu. in 20 ccm H_2O
Fasertonerde nach H. Wislicenus der Fa. Merck	0,50	0,019	0,404
	1,00	0,028	0,860
	1,50	0,034	1,329
	2,00	0,040	1,801
Fasertonerde nach H. Wislicenus selbsthergestellt	0,50	0,016	0,418
	1,00	0,024	0,879
	1,50	0,030	1,350
	2,00	0,035	1,824
Al_2O_3 reinst der Fa. Gehe	0,50	0,033	0,327
	1,00	0,049	0,756
	1,50	0,061	1,194
	2,00	0,071	1,644
Al_2O_3 standard. nach Brockmann	0,50	0,046	0,268
	1,00	0,059	0,704
	1,50	0,068	1,161
	2,00	0,074	1,632
γ-Al_2O_3	0,50—2,00	—	—
Böhmit	0,50—2,00	—	—
Hydrargillit	0,50	0,005	0,474
	1,00	0,008	0,960
	1,50	0,011	1,446
	2,00	0,014	1,932
Bauxit	0,50	0,007	0,463
	1,00	0,013	0,936
	1,50	0,018	1,410
	2,00	0,023	1,886

[32]) W. Biltz und A. Lemke, Z. anorg. allg. Chem. **186**, 373 (1930).
[33]) L. Havestadt und R. Fricke, Z. anorg. allg. Chem. **188**, 357 (1930).
[34]) A. Lottermoser und C. Jung, Kolloid-Beih. **41**, 8—10 (1934).
[35]) F. Haber, Naturwiss. **13**, 1007 (1925), vgl. auch 39.
[36]) A. Simon und O. Fischer, Z. anorg. allg. Chem. **185**, 101 (1930).
[37]) Siehe Fußnote 34.
[38]) J. M. van Bemmelen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **7**, 82 (1888), zit. nach Gmelins Handbuch der anorg. Chemie.
[39]) G. Hüttig und A. Peter, Kolloid-Z. **54**, 140 (1931).

1,0, 1,5 und 2,0 Milliäquivalenten Ammonchlorid in 20 ccm Wasser geschüttelt und die Mittelwerte angegeben.

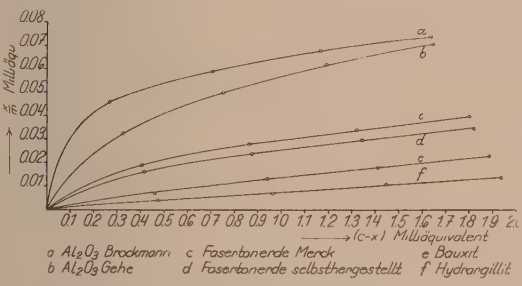


Fig. 1. Adsorptionsisothermen von NH_4Cl an verschiedenen Adsorbentien.

Aus der Tabelle III und Figur 1 ist zu entnehmen, daß das Al_2O_3, standardisiert nach Brockmann, Ammoniak mengenmäßig und gleichmäßig am besten adsorbiert, während die Werte der selbsthergestellten und käuflichen Fasertonerde tiefer liegen. Eine überraschend gute Adsorptionsfähigkeit für Ammoniak weist das Al_2O_3 der Firma Gehe auf. Bei γ-Al_2O_3 und dem Monohydrat Böhmit kann keine Adsorption festgestellt werden, dagegen nehmen das Trihydrat Hydrargillit und Bauxit mit seinen Beimengungen eine geringe Menge Ammoniak auf.

Mit dem geeignetsten Adsorbens, Al_2O_3, standardisiert nach Brockmann, werden alle weiteren Versuche durchgeführt. Selbst verschiedene Lieferungen dieses Al_2O_3 weisen immer wieder die ausgezeichnete, gleichmäßige Adsorptionsfähigkeit auf.

4. Die Adsorptionsversuche.

a) Adsorption von Ammoniak bei verschiedenem p_H: siehe Tabelle IV und Fig. 2a und 2.

Durch verschiedenen HCl-Zusatz werden Ammoniaklösungen dahin gebracht, daß sie außer einem Milliäquivalent NH_3 in 10 ccm je ein p_H von 3, 5, 7 oder 9 aufweisen. Im Kapitel „Diskussion der Versuchsergebnisse" soll näher auf die einzelnen Kurven eingegangen werden.

b) Adsorption von Ammoniak aus Ammonsalzen: siehe Fig. 3a und 3.

c) Adsorption der Amine, Diamine und substituierten Amine in Form ihrer Hydrochloride: siehe Fig. 4a und 4 bis 8a und 8.

Die als Hydrochloride vorliegenden Amine sind in Wasser gut löslich außer dem Oktodezylamin · HCl, welches bei einer Temperatur von 60° adsorbiert werden muß und auch dann noch in geringer Menge löslich ist. Das wenig beständige Hydrochlorid des Tributylamins wird selbst hergestellt durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Amins. Aber auch das frisch hergestellte Tributylamin . HCl, welches sofort zur Anwendung gelangt, zeigt in wässeriger Lösung schon eine gelbe Farbe als Folge einer beginnenden Zersetzung, die sich nicht vermeiden läßt.

d) Adsorption der Eiweißspaltprodukte: siehe Kurven 9a und 9 bis 12a und 12.

Bei den komplizierter gebauten Aminosäuren treten infolge ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser Schwierigkeiten auf. So sind Zystin erst auf Zugabe von $NaHCO_3$, Tyrosin und Jodgorgosäure erst auf Zugabe von NaOH löslich. Dies wird aber die Ursache dafür sein, daß keine Adsorption festzustellen ist. Die nötigen Mengen Tryptophan und Asparaginsäure ergeben keine Adsorptionskurve, was vermutlich auf eine beginnende Abscheidung zurückzuführen ist. Die angegebenen Werte stellen daher Mittelwerte aus zwei Versuchen dar.

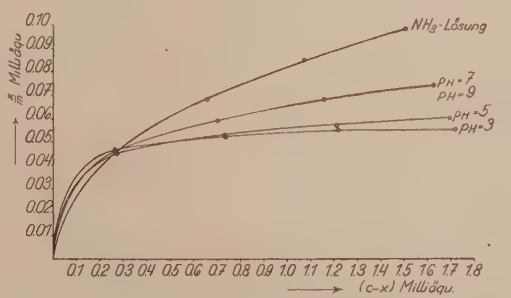


Fig. 2a. Adsorptionsisothermen von Ammoniak bei verschiedenem p_H.

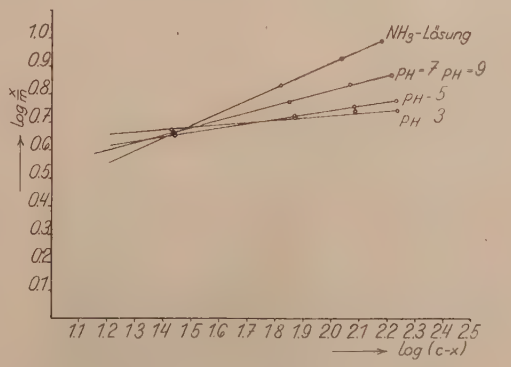


Fig. 2. Logarithmische Adsorptionsisothermen von Ammoniak bei verschiedenem p_H.

Tabelle IV zu Fig. 2a und 2. Adsorptionswerte von Ammoniak bei verschiedenem p_H.

NH_3-Lösung mit HCl-Zusatz	c Milliäqu. HN_3 in 20 ccm H_2O	$\frac{x}{m}$ Milliäqu.	$\log\frac{x}{m}+2$	$c-x$ Milliäqu. NH_3 in 20 ccm H_2O	$\log(c-x)+2$	k	n
$p_H = 3$	0,50	0,047	0,6721	0,266	1,4249	3,37	0,10
	1,00	0,052	0,7160	0,740	1,8692		
	1,50	0,050	0,7404	1,226	2,0885		
	2,00	0,055	0,7404	1,724	2,2365		
$p_H = 5$	0,50	0,045	0,6532	0,275	1,4393	2,66	0,16
	1,00	0,053	0,7243	0,736	1,8669		
	1,50	0,057	0,7559	1,214	2,0842		
	2,00	0,060	0,7782	1,702	2,2306		
$p_H = 7$	0,50	0,046	0,6628	0,270	1,4314	1,90	0,27
und	1,00	0,059	0,7709	0,706	1,8488		
$p_H = 9$	1,50	0,068	0,8325	1,160	2,0645		
	2,00	0,074	0,8692	1,631	2,2125		
NH_3-Lösung	0,50	0,046	0,6628	0,271	1,4330	1,06	0,45
	1,00	0,068	0,8325	0,660	1,8195		
	1,50	0,085	0,9294	1,076	2,0319		
	2,00	0,098	0,9912	1,512	2,1796		

D. Diskussion der Versuchsergebnisse.

1. Adsorption von Ammoniak bei verschiedenem p_H (Tabelle IV und Fig. 2a u. 2).

Der gerade Verlauf der dargestellten logarithmischen Adsorptionsisothermen beweist, daß in jedem Fall echte Adsorption im Sinne der Bödeckerschen Adsorptionsgleichung $\frac{x}{m} = k\,(c-x)^n$ vorliegt. Hierbei haben $\frac{x}{m}$ und $c-x$ die gleiche Bedeutung, wie sie im experimentellen Teil bereits erläutert wurde, während k und n Konstanten bedeuten. Die verschiedene Neigung der logarithmischen Geraden zeigt, daß eigenartigerweise bei niedrigem p_H die Adsorption bei kleinen Konzentrationen höher ist als bei höherem p_H. Diese Tatsache steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung von W. Koschara[40]). Außerdem hat auch N. Ischizaka[41]) bei der Adsorption von Kaliumsalzen an Al_2O_3 schon die Beobachtung gemacht, daß dieselbe bei Anwesenheit verschiedener Anionen verschieden ausfällt.

Inwieweit die bereits im theoretischen Teil erörterte Feststellung von Schwab, daß im Brockmann'schen Al_2O_3 mutmaßlich bis zu 2 Proz. Natriumaluminat vorhanden sind, auch eine Rolle spielt, läßt sich im Rahmen dieser Arbeit nicht entscheiden. Man könnte in dieser Richtung an die Möglichkeit einer teilweisen topochemischen Austauschreaktion denken. Es liegt fernerhin auch die Vermutung sehr nahe, daß die Dissoziation eine Rolle spielt, und zwar insofern, als Ammonchlorid vollkommen dissoziiert ist im Gegensatz zu dem Ammoniumhydroxyd in wässerigen Ammoniaklösungen.

2. Adsorption von Ammoniak aus Ammonsalzen (Fig. 3a und 3).

Aus den graphischen Darstellungen geht hervor, daß die Adsorptionskurven gewisser Ammonsalze untereinander völlig übereinstimmen, so z. B. diejenigen von NH_4Cl, NH_4Br, NH_4J, NH_4CNS, NH_4NO_3 und NH_4ClO_4. Hinsichtlich der übrigen Beispiele sei auf die Tabelle IV hingewiesen. Diese Tatsache ist deshalb sehr merkwürdig, als die Übereinstimmung beispielsweise bei den Salzen mit einwertigen Anionen auch dort auftritt, wo grundlegende Konstitutionsunterschiede vorhanden sind: z. B. NH_4CNS, NH_4NO_3 und NH_4ClO_4. Noch überraschender ist die Übereinstimmung der Adsorption zwischen Ammonazetat und sekundärem Ammoniumthiosulfat. Hieraus ist der Schluß zu ziehen, daß die Art des Anions den Charakter der Adsorption offenbar in viel geringerem Maße beeinflußt als der Dissoziationsgrad. Ebenso spielt die Wertigkeit keine ausschlaggebende Rolle.

Aus der Gesamtheit der Adsorptionskurven stechen nur diejenigen des primären und sekundären Ammoniumphosphats sowie des sekundären Ammoniumoxalats durch ihre im ganzen gesehen größere Adsorption hervor. Es drängt sich hier allerdings geradezu ein Vergleich mit dem analytischen Verhalten des Aluminiums gegenüber diesen Anionen auf, denn Aluminium wird wohl bei Gegenwart von Ammoniak von Oxalsäure und

[40]) W. Koschara, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **239**, 89 (1936).

[41]) N. Ischizaka, Z. physik. Chem. **83**, 103 (1913).

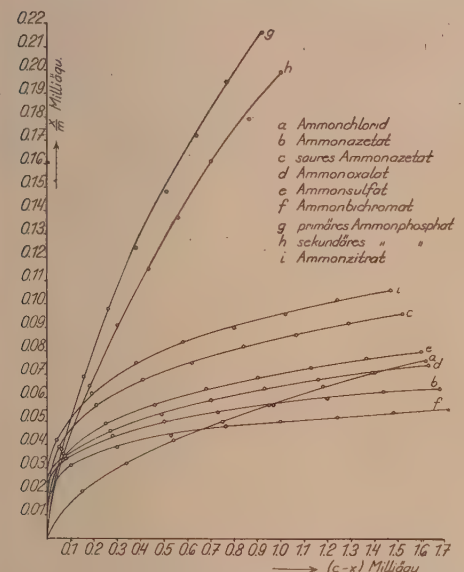


Fig. 3a. Adsorptionsisothermen von Ammoniak aus Ammonsalzen.

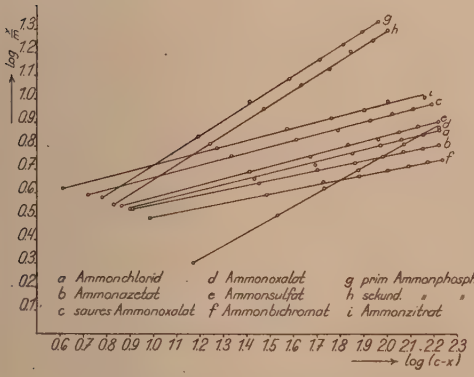


Fig. 3. Logarithmische Adsorptionsisothermen von Ammoniak aus Ammonsalzen.

auch von Phosphorsäure gefällt, nicht aber in sauren Lösungen. Dadurch könnte man das unterschiedliche Verhalten vom primären und sekundären Ammoniumoxalat erklären. Inwieweit hierbei auch der Natrongehalt des Brockmann'schen Al_2O_3 eine Rolle spielt und somit zu den vermuteten topochemischen Reaktionen Anlaß gibt, läßt sich natürlich nicht entscheiden.

Im ganzen gesehen besteht eine prinzipielle Ähnlichkeit im Adsorptionsverhalten der Ammonsalze mit demjenigen des Ammoniak bei verschiedenem p_H. Dies entspricht durchaus den theoretischen Erwartungen.

3. Adsorption der Amine, Diamine und substituierten Amine in Form ihrer Hydrochloride (Fig. 4a und 4 bis 8a und 8).

Es ist zweckmäßig, an dieser Stelle sowohl die Adsorptionsisothermen als auch ihre logarithmischen Geraden aller adsorbierten Aminderivate zu vergleichen. Eine Betrachtung der logarithmischen Geraden sämtlicher Aminderivate mit Ausnahme der durch polare Gruppen substituierten lehrt, daß diese Geraden bei den primären, sekundären, tertiären Aminen sowie bei den Diaminen sämtlich parallel verlaufen. Dementsprechend sind alle zugehörigen Adsorptionsisothermen ähnliche Parallele, und der Adsorptionscharakter ist in diesen Fällen überall gleich.

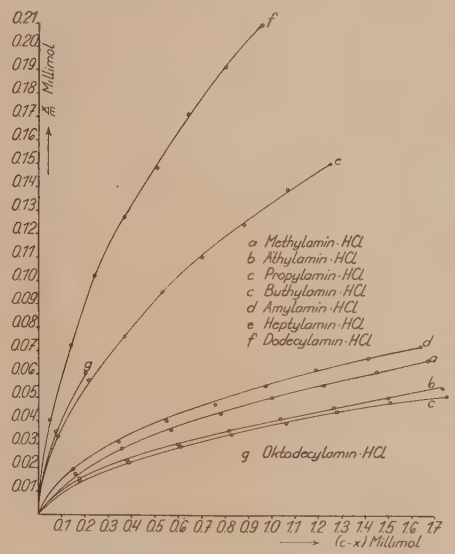


Fig. 4a. Adsorptionsisothermen primärer Amine.

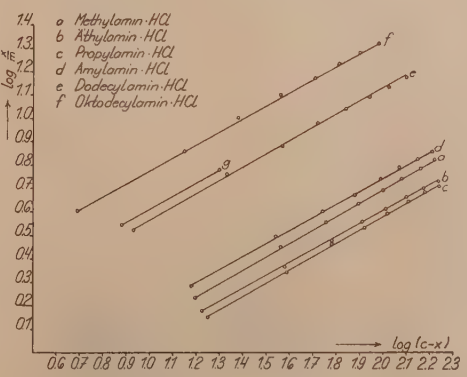


Fig. 4. Logarithmische Adsorptionsisothermen primärer Amine.

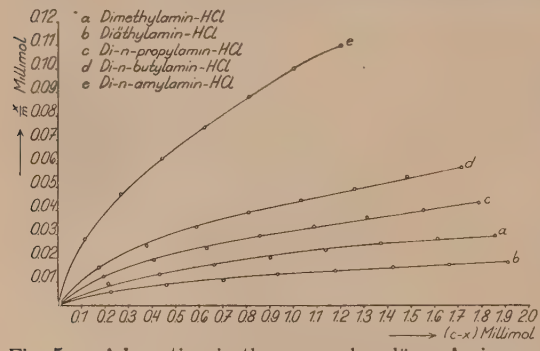


Fig. 5a. Adsorptionsisothermen sekundärer Amine.

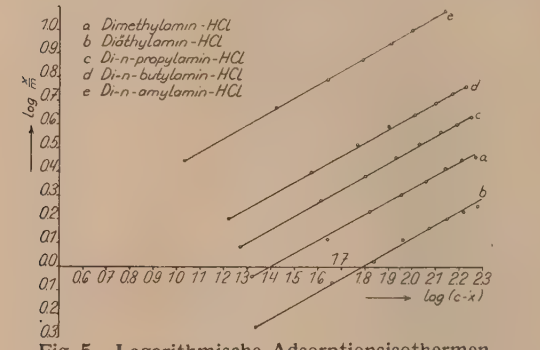


Fig. 5. Logarithmische Adsorptionsisothermen sekundärer Amine.

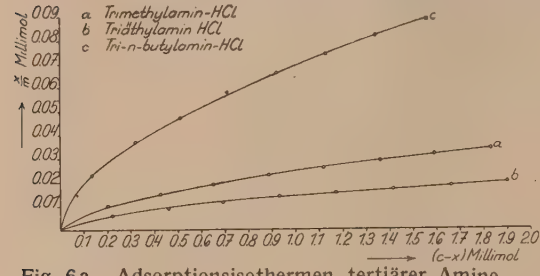


Fig. 6a. Adsorptionsisothermen tertiärer Amine.

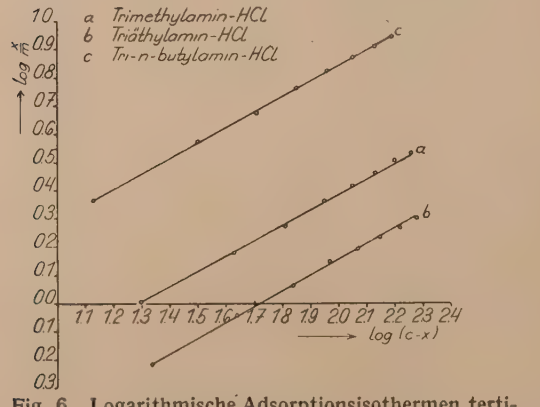


Fig. 6. Logarithmische Adsorptionsisothermen tertiärer Amine.

Daß auch die logarithmische Gerade des Taurins die gleiche Neigung aufweist wie diejenige sämtlicher Amine und mit Dimethylamin · HCl sogar im Koeffizienten k fast übereinstimmt, ist natürlich ein reiner Zufall, denn diese beiden Substanzen haben einen zu verschiedenen chemischen Charakter, als daß die Adsorptionsursachen die gleichen sein könnten. Es ist in Wirklichkeit vielmehr so, daß die Sulfonsäuregruppe die Adsorption des Äthylamins bis zu derjenigen des Dimethylamin · HCl verschiebt.

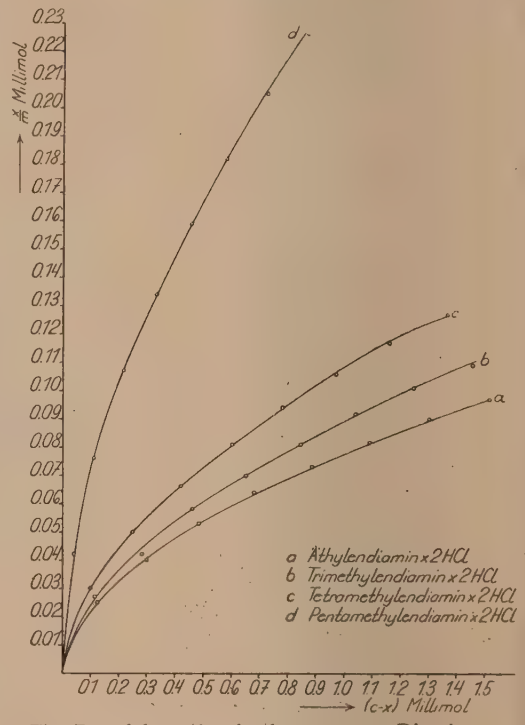


Fig. 7a. Adsorptionsisothermen von Diaminen.

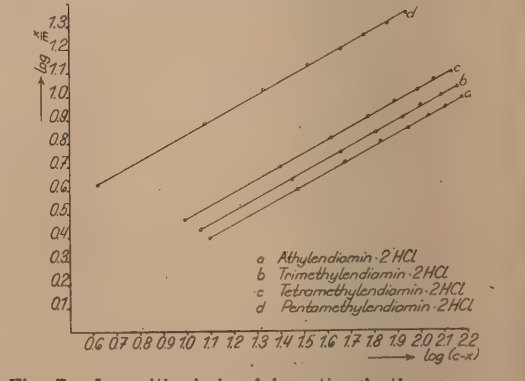


Fig. 7. Logarithmische Adsorptionsisothermen von Diaminen.

Hier erkennt man also die Auswirkung einer Substitution, wie sie ähnlich auch bei den in den Fig. 8a und 8 aufgeführten Substanzen Colamin, β-Alanin, d-Alanin und Glukosamin vorhanden ist. Am Colamin und Glukosamin erkennt man die adsorptionserhöhende Wirkung der OH-Gruppe, auch was die Zahl derselben betrifft, während ein Vergleich des β-Alanins mit dem gewöhnlichen Alanin zeigt, wie sich eine Verschiebung des Substituenten auswirkt. Dies ist von Bedeutung für die Adsorptionsverhältnisse der Eiweißspaltprodukte. Wie nicht anders zu erwarten, sind die logarithmischen Geraden der soeben betrachteten substituierten Amine weder unter sich parallel, noch sind die Adsorptionsisothermen ähnlich.

Wenngleich, wie bereits festgestellt, die sämtlichen untersuchten primären, sekundären und tertiären Amine sowie Diamine in Gestalt ihrer Hydrochloride gleichen Adsorptionscharakter aufweisen, so sind doch bei den Anfangsgliedern aller drei Reihen der Mono-Amine sowie bei den höchsten Gliedern der primären Aminreihe einige Sonderheiten festzustellen, und zwar ergibt sich, daß das primäre, sekundäre und tertiäre Methylamin unter sonst gleichen Bedingungen besser adsorbiert wird als das entsprechende Äthylderivat, und das primäre Äthylamin hinwiederum besser als die in ihrer Adsorption übereinstimmenden Hydrochloride des primären Propyl- und Butylamins. Eine weitere Unregelmäßigkeit liegt in der Reihe der primären Amine vor, indem das Oktodezylamin · HCl schlechter adsorbiert wird als das Dodezylamin · HCl. Von diesen Unregelmäßigkeiten abgesehen, läßt sich den Kurven aller vier homologen Reihen die Regel entnehmen, daß die Adsorption mit zunehmender Größe des Substituenten steigt, eine Erscheinung, die auch E. Broda und H. Mark[42]) bei der Adsorption von Kettenmolekülen feststellten. Eine Verzweigung dagegen ruft wenigstens in den untersuchten Fällen, wie z. B. n- und iso-Propylamin, n- und iso-Butylamin, n- und iso-Amylamin, überhaupt keine Veränderung der Adsorption hervor.

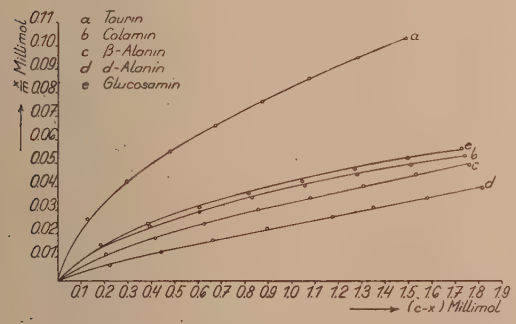


Fig. 8a. Adsorptionsisothermen einiger substituierter Amine.

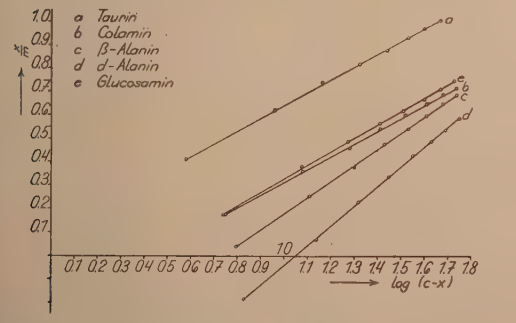


Fig. 8. Logarithmische Adsorptionsisothermen substituierter Amine.

Das unregelmäßige Verhalten der Methyl- und Äthylderivate sowie auch des primären Propyl- und Butylamins ist möglicherweise zurückzuführen auf die bekannt starke, dissoziationsändernde Wirkung der Methylsubstitution im Ammonchlorid. Bei den Gliedern mit höheren Substituenten überwiegt dann wahrscheinlich die konstitutive Adsorptionsänderung durch Vergrößerung der Kettenlänge, was in der oben erwähnten Regel seinen Ausdruck findet, das abnormale Verhalten des primären Oktodezylamins dürfte darin zu suchen sein, daß sich das Molekül in seinem gesamten Charakter schon derartig den Kohlenwasserstoffen nähert, daß die Adsorption bereits wieder abnimmt, während die an sich noch hohe Adsorption in Übereinstimmung mit dem Verhalten des Heptyl- und Dodezylamins auf seine Kapillaraktivität zurückzuführen sein dürfte. Das kohlenwasserstoffähnliche Verhalten findet seinen Ausdruck in der geringen Löslichkeit. Dagegen äußert sich die Kapillaraktivität und damit der Seifencharakter in der auftretenden Schaumbildung. Inwieweit die Lösungen dieser hochmolekularen Salze mit den Seifenlösungen eine Ähnlichkeit im Mc Bain'schen Sinne aufweisen, läßt sich schwer entscheiden. Sollte dies jedoch der Fall sein, so wären auch dadurch Anhaltspunkte in bezug auf das Adsorptionsverhalten dieser höheren primären Amine zu erwarten. Eine tiefere, experimentelle Durchdringung dieser Fragen würde allerdings die Ermittlung der Adsorptionsisothermen sämtlicher überhaupt zugänglichen Homologen dieser Reihe sowie auch nebenher eingehende Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen erforderlich machen.

[42]) E. Broda und H. Mark, Z. physik. Chem., Abt. A, **180**, 392 (1937).

4. Adsorption der Eiweißspaltprodukte (Fig. 9a und 9 bis 12a und 12).

Ebenso wie bei der Adsorption der Amine sind auch bei den Aminosäuren gewisse Adsorptionsregeln innerhalb der verschiedenen Gruppen unverkennbar. So verlaufen z. B. die logarithmischen Geraden der homologen Amino-mono-karbonsäuren (siehe Fig. 9) nahezu parallel, was auf einen ähnlichen Adsorptionscharakter hinweist. In der gleichen Gruppe nimmt die Adsorption mit zunehmender Kettenlänge ab, wobei eine Verzweigung genau wie bei den primären Aminen ohne Einfluß bleibt. Ebenso übt die Stereoisomerie keinen Einfluß auf die Adsorption aus. Daß nun, im Gegensatz zu den primären Aminen, die Adsorption mit zunehmender Kettenlänge abnimmt, scheint zusammenzuhängen mit einer parallel gehenden, grundlegenden Änderung der elektrischen Eigenschaften der Moleküle. Dies ist auffallend, da es sich ja durchgehend um α-Aminosäuren handelt. Ein grundlegender Unterschied ist allerdings insofern vorhanden, als bei den primären Aminhydrochloriden die Kohlenstoffketten am Aufbau des Kations beteiligt sind, während sie in den α-Amino-mono-karbonsäuren im Anion gebunden sind. Dieser Unterschied scheint, wie man sieht, die entscheidende Rolle zu spielen, da, von der Vertauschung des Methyl- und Äthylamins abgesehen, die Adsorptionsreihenfolge der Kohlenstoffzahl parallel geht.

Die diesen Tatsachen offenbar zugrunde liegende Regel kommt in überzeugender Weise beim Vergleich der Adsorptionskurven sowie der logarithmischen Geraden von Glutaminsäure und Glutaminsäure · HCl zum Ausdruck. Das sind die Kurven c und d der Fig. 11a und 11. Beide Verbindungen haben das gleiche Kohlenstoffgerüst, welches im Hydrochlorid in Verbindung mit der α-Aminogruppe auch hier wieder als Kation auftritt, trotz der beiden Karboxylgruppen, deren Dissoziationskonstanten bekanntlich wesentlich kleiner sind als diejenigen der substituierten Ammonchloride.

Ob im übrigen bei den Amino-di-karbonsäuren ebenfalls mit zunehmender Kettenlänge eine Abnahme der Adsorption eintritt, läßt sich aus dem

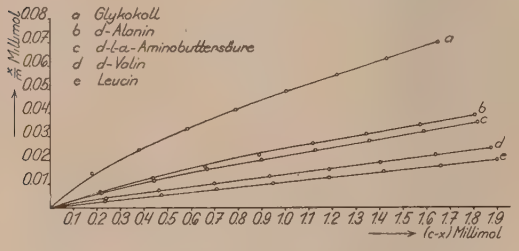


Fig. 9a. Adsorptionsisothermen homologer Amino-mono-Karbonsäuren.

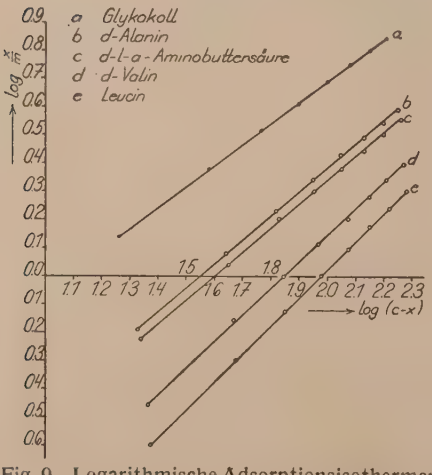


Fig. 9. Logarithmische Adsorptionsisothermen homologer Amino-mono-Karbonsäuren.

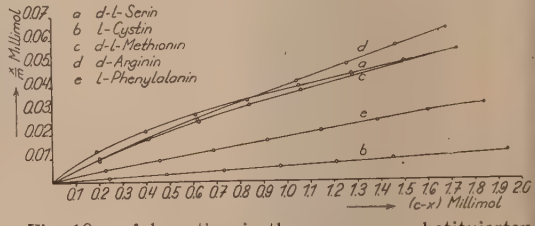


Fig. 10a. Adsorptionsisothermen von substituierten Amino-mono-Karbonsäuren.

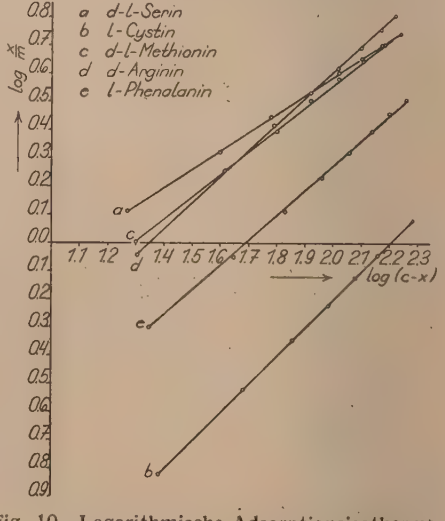


Fig. 10. Logarithmische Adsorptionsisothermen substituierter Amino-mono-Karbonsäuren.

vorliegenden Material deshalb nicht entscheiden, da nur die zwei in der Natur vorkommenden Eiweißspaltprodukte, Asparaginsäure und Glutaminsäure, untersucht wurden, während das Asparagin deshalb einen anderen Adsorptionscharakter aufweisen muß, weil es ein Halbamid darstellt. Überdies liegen die Adsorptionswerte der Asparaginsäure zwar durchweg der obigen Regel entsprechend höher, ergeben aber keine echte Adsorptionskurve. Diese Daten lassen jedenfalls keine Schlußfolgerung in der angedeuteten Richtung zu.

Die in Fig. 10a und 10 numerisch und graphisch wiedergegebenen Werte der substituierten

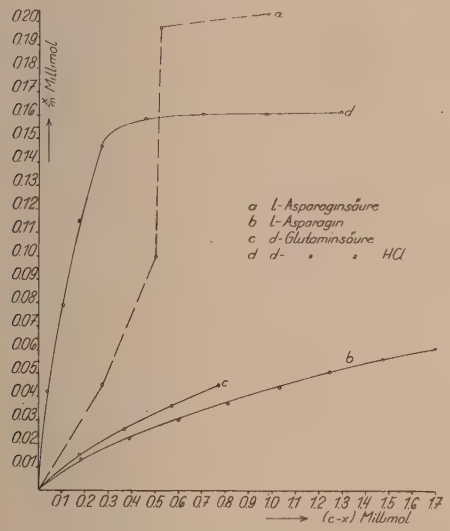


Fig. 11a.
Adsorptionsisothermen von Amino-di-Karbonsäuren.

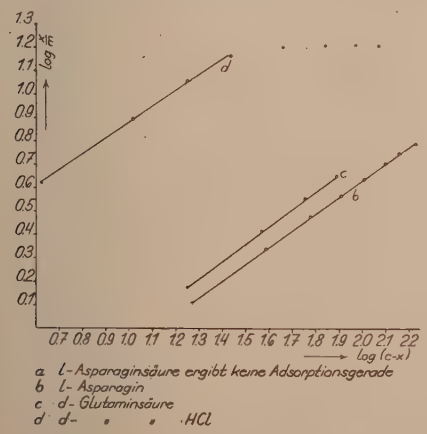


Fig. 11. Logarithmische Adsorptionsisothermen von Amino-di-Karbonsäuren.

Amino-mono-karbonsäuren: Serin, Zystin, Methionin, Arginin und Phenylalanin sowie der heterozyklischen Aminosäuren: Tryptophan, Histidin, Prolin und Oxyprolin weisen sämtlich echte Adsorption im Freundlich'schen Sinne auf, wie der gerade Verlauf der logarithmischen Adsorptionsisothermen zeigt. Es gelten hier jedoch die gleichen Betrachtungen wie zu den Adsorptionsverhältnissen verschieden substituierter, primärer Aminderivate. Der annähernd parallele Verlauf zwischen den logarithmischen Geraden einzelner zur Rede stehender Säuren ist eine ganz zufällige Erscheinung und läßt jedenfalls keinerlei Schlußfolgerungen hinsichtlich der Trennbarkeit aus beliebigen Gemischen mittels der chromatographischen Adsorptionsmethode zu.

Zusammenfassend ergibt sich jedenfalls die Tatsache, daß aus den aufgenommenen Adsorptionsisothermen der Eiweißspaltprodukte allein sich noch keine Voraussagen machen lassen hinsichtlich des Verhaltens von beliebigen Gemischen in der chromatographischen Adsorptionssäule, da nämlich die Adsorptionsisothermen sämtlich im gleichen Gebiet verlaufen. Dies hat zur Folge, daß zwar bei Mischungen mit gleicher Konzentration der Einzelbestandteile eine Verdrängung der schlechter adsorbierbaren Komponenten nach Maßgabe der Adsorptionskoeffizienten k erfolgen wird, daß sich aber die Verhältnisse bei Mischun-

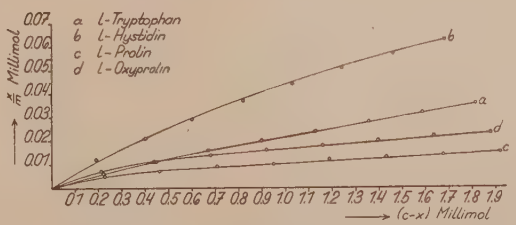


Fig. 12a. Adsorptionsisothermen von heterozyklischen Aminosäuren.

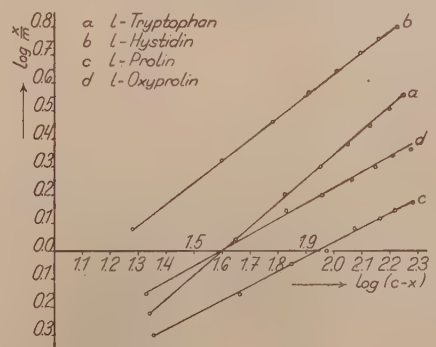


Fig. 12. Logarithmische Adsorptionsisothermen von heterozyklischen Aminosäuren.

gen verschiedener Konzentration theoretisch überhaupt nicht mehr überschauen lassen. Lediglich die Spaltprodukte Lysin, welches allerdings als Dihydrochlorid untersucht wurde, ferner Tyrosin und Jodgorgosäure werden überhaupt nicht adsorbiert und werden deshalb bei praktischen Trennungsversuchen vermutlich, wenn auch gemeinsam, im Filtrat anzutreffen sein. Inwieweit bei der Vielzahl der Komponenten das Chromatogramm verwaschen erscheinen würde, läßt sich auf Grund der Ergebnisse ebenfalls nicht voraussagen.

Zu der in der Einleitung gestellten Frage nach der praktischen Trennbarkeit von Eiweißhydrolysaten mittels der chromatographischen Adsorptionsmethode läßt sich nur die Notwendigkeit feststellen, die Adsorptionsversuche in der Säule praktisch auszugestalten. Diese Trennungsversuche müßten angestellt werden an Mischungen mit steigender Komponentenzahl und in einer vielzahligen Kombination der Mischungsverhältnisse. Erst nach Erledigung dieser Arbeiten erscheint eine eindeutige Antwort auf die dieser Arbeit zugrunde gelegten Problemstellungen möglich. Hierzu müßten allerdings zur Charakterisierung der Einzelkomponenten in diesem farblosen Chromatogramm Farbenreaktionen ausfindig gemacht werden, die eine eindeutige Identifizierung gewährleisten, worauf schon im theoretischen Teil hingewiesen wurde.

E. Zusammenfassung.

1. Um die chromatographische Adsorptionsmethode auf ihre Verwendbarkeit zur Trennung von Eiweißspaltprodukten zu prüfen, wurden in dieser Arbeit die Adsorptionsisothermen der wesentlichsten bekannten Mischungspartner von Eiweißhydrolysaten aufgenommen und so die experimentellen Grundlagen hinsichtlich der Adsorptionskoeffizienten geschaffen.

2. In Ergänzung hierzu wurden die Adsorptionsisothermen gewisser verwandter aliphatischer Amine, einer Reihe von Ammonsalzen und von Ammoniak bei verschiedenem p_H in wässeriger Lösung aufgenommen.

3. Es wurde eine Auswahl von Aluminiumoxyden und -oxydhydraten auf ihre Eignung zur Ammoniakadsorption geprüft. Das Al_2O_3, standardisiert nach Brockmann, der Firma E. Merck, zeigte die beste Eignung. Es wurden daher alle Adsorptionsversuche an diesem Adsorbens durchgeführt.

4. Es wurde festgestellt, daß Ammoniak in kleinen Konzentrationen bei niedrigem p_H besser adsorbiert wird als bei höherem p_H.

5. Die Adsorption des Ammoniaks aus Ammonsalzen zeigt, daß die Wertigkeit des Anions keine ausschlaggebende Rolle spielt, sondern daß der Dissoziationsgrad den Charakter der Adsorption in viel größerem Maße beeinflußt, als es die Art des Anions vermag.

6. Es besteht im ganzen gesehen eine prinzipielle Ähnlichkeit im Adsorptionsverhalten der Ammonsalze mit demjenigen des Ammoniaks bei verschiedenem p_H.

7. Es wurde festgestellt, daß bei allen primären, sekundären und tertiären Aminen sowie den Diaminen der Adsorptionscharakter der gleiche ist.

8. An einigen Beispielen wurde gezeigt, wie verschiedene Substituenten eines Amins die Adsorption verändern.

9. Bei der Adsorption der homologen Reihen aliphatischer Aminhydrochloride wurde festgestellt, daß, von einigen Ausnahmen abgesehen, die Adsorption mit zunehmender Größe der Substituenten steigt, während in den untersuchten Fällen eine Verzweigung gegenüber der normalen Kohlenstoffkette keinen Einfluß ausübt.

10. Die homologen Amino-mono-karbonsäuren besitzen ähnlichen Adsorptionscharakter. Im Gegensatz zu den Aminhydrochloriden nimmt hier die Adsorption mit zunehmender Kettenlänge ab. Die Verzweigung und die Stereoisomerie üben keinen Einfluß aus.

11. Die Amino-di-karbonsäuren, außer Asparaginsäure, die substituierten Amino-mono-karbonsäuren und die heterozyklischen Aminosäuren weisen ebenfalls sämtlich, von Lysindihydrochlorid, Tyrosin und Jodgorgosäure abgesehen, die überhaupt nicht aufgenommen werden, echte Adsorption im Freundlich'schen Sinne auf.

12. Die Adsorptionsisothermen sämtlicher Eiweißspaltprodukte verlaufen im gleichen Gebiet. Hieraus ergibt sich, daß aus den aufgenommenen Adsorptionsisothermen allein sich noch keine Voraussagen machen lassen über das Verhalten von beliebigen Gemischen in der chromatographischen Adsorptionssäule. Eine eindeutige Antwort auf das dieser Arbeit zugrunde liegende Problem erscheint erst nach Durchführung von zahlreichen praktischen Trennungsversuchen möglich.

Über die Haftfähigkeit von Teilchen mikroskopischer Größe. VIII.

Über die Haftfähigkeit von Kalziumkarbonat-Teilchen in Elektrolytlösungen.

Von A. v. Buzágh und K. Dux. (Eingegangen am 27. März 1938.)

(Mitteilung aus dem II. chemischen Inst. der königl. ung. Universität Budapest.)

1. Der Einfluß der starken Elektrolyte auf die Haftfähigkeit mikroskopischer Teilchen wurde in den vorangehenden Arbeiten bei Quarz- und bei Barytsuspensionen untersucht. Es ergab sich aus diesen Untersuchungen — wie dies in der letzten Mitteilung[1]) dieser Reihe gezeigt wurde —, daß zwischen dem Verhalten des Quarzes und dem des Baryts neben Übereinstimmungen auch gewisse Unterschiede bezüglich der Änderung der Haftfähigkeit durch verschiedene Elektrolyte bestehen. Beide Stoffe sind in reinem Zustande im Wasser negativ geladen, dementsprechend sind bei dem Einfluß der Elektrolyte auf ihre Haftfähigkeit vorwiegend die Kationen ausschlaggebend. Während aber beim Quarz auch bei großen Elektrolytkonzentrationen — falls der Quarz nicht umgeladen wird — nur die Kationen maßgebend sind und die Anionen lediglich in dem Maße in Betracht kommen, wie sie die Aktivität der Kationen beeinflussen, haben beim Baryt neben den Kationen auch die Anionen bereits in kleinen Konzentrationen — also auch im negativen Gebiet — eine unmittelbare, und zwar eine erniedrigende Wirkung auf die Haftfähigkeit und eine erhöhende Wirkung auf die negative Ladung. Diese Unterschiede zwischen dem Verhalten des Quarzes und dem des Baryts wurden auf den großen Ladungsunterschied und auf die durch die chemische Zusammensetzung bedingte Eigenartigkeit der Adsorptionsfähigkeit zurückgeführt. Der Quarz besitzt entsprechend seinem stark sauren Charakter eine große negative Ladung und adsorbiert infolgedessen vorwiegend die Kationen; dagegen zeigt der Baryt eine sehr geringe negative Ladung und ein amphoteres Verhalten bei der Ionenadsorption, indem er sowohl die Kationen wie die Anionen adsorbiert. Mit den Ladungsverhältnissen erklärt sich auch die Feststellung, daß den schwach geladenen Baryt bereits die einwertigen Kationen umladen, während sich der stark negative Quarz nur in Lösungen von mehrwertigen Kationen (Al, Th usw.) umlädt.

Eine weitere Übereinstimmung, aber zugleich ein Unterschied kommt in der Gültigkeit der Wertigkeitsregel und der lyotropen Ionenreihe zum Ausdruck. Beide Regeln haben sich sowohl beim Quarz wie beim Baryt für die Elektrolytwirkung auf die Haftfähigkeit im allgemeinen als gültig erwiesen. Man findet aber auch hier manche Ausnahmen und Abweichungen. Es gibt nämlich Elektrolyte, für die die Wertigkeitsregel nicht gilt, indem sie die Haftfähigkeit in bedeutend größerem Maße beeinflussen — erhöhen oder erniedrigen — wie die anderen gleichwertigen Elektrolyte. Derartiges Verhalten zeigen einmal diejenigen Elektrolyte, die mit den haftenden Teilchen eine Chemosorption eingehen, dann diejenigen, die mit der Substanz der haftenden Teilchen ein gemeinsames, arteigenes Ion enthalten. Den ersten Fall findet man beim Quarz bei alkalihydroxydhaltigen Suspensionen, den zweiten beim Einfluß von Sulfaten auf das Haften von Barytteilchen. Es folgt aus diesen „Anomalien", daß bei der Beeinflussung des Haftens durch starke Elektrolyte die bekannten Koagulationsregeln, namentlich die Wertigkeitsregel und die Regel der lyotropen Ionenreihe, nur für vollkommen indifferente und artfremde Ionen gültig sind. Ebenso ist auch eine Gültigkeit des Ostwald'schen Aktivitätskoeffizienten-Satzes nur für die Wirkung der indifferenten, artfremden Ionen zu erwarten. Die arteigenen Ionen beeinflussen die Haftfähigkeit je nach ihrer im wesentlichen von der chemischen Beschaffenheit der haftenden Teilchen abhängigen Adsorbierbarkeit — sowohl qualitativ wie quantitativ — verschiedenartig. Diese Feststellungen stehen übrigens mit der längst bekannten Erfahrung in Übereinstimmung, daß sich die polar gebauten Kolloide vor allem insbesondere mit arteigenen Ionen peptisieren lassen.

2. In der vorliegenden Abhandlung bringen wir einige neuere Untersuchungsergebnisse, die die früheren Feststellungen über den Einfluß der starken Elektrolyte auf die Haftfähigkeit teils bestätigen, teils mit neueren Erkenntnissen ergänzen. Unsere Untersuchungen beziehen sich auf die Haftfähigkeit von Kalziumkarbonatteilchen, und zwar auf die von natürlichen Kalzit-, Aragonit- und Marmorteilchen an Kalziumkarbonatoberflächen. Aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen läßt sich also zugleich auch darauf folgern, inwiefern die Kristallstruktur auf die Haftfähigkeit unter sonst gleichen Bedingungen einen Einfluß haben.

[1]) A. v. Buzágh und Z. Szabó, Kolloid-Z. 83, 139 (1938); frühere Literatur daselbst.

Die Haftfähigkeit wurde auch in diesem Falle mit der Abreißwinkelmethode mit homodispersen Suspensionen an sorgfältig polierten und gereinigten Kalzit-, Aragonit- und an weißen Marmorplatten gemessen. Es erübrigt sich, hier auf die Einzelheiten der Methodik einzugehen; wir sind genau so verfahren, wie es in den vorangehenden Arbeiten bereits ausführlich beschrieben wurde. Ein kleines Modifizieren wurde lediglich insofern eingeführt, als das Glasröhrchen auf die Haftplatte nicht gekittet, sondern — wie in der Fig. 1 zu ersehen — in einem Metalltrog mittels Federn darauf gedrückt wurde. Zwischen die Platte und das Glasröhrchen wurde ein mit besonderer Sorgfalt gereinigter, elektrolytfreier Gummiring gelegt.

Fig. 1

Auch der Gang der Untersuchungen war derselbe wie bei den mit Quarz und mit Baryt ausgeführten Versuchen. Es wurde zunächst die Haftfähigkeit der drei verschiedenen $CaCO_3$-Formen in reinem Wasser gemessen, um einmal die Abhängigkeit der Haftfähigkeit von der Teilchengröße, dann den Einfluß der Kristallstruktur auf die spezifische Haftfähigkeit festzustellen. Dann wurde der Einfluß der verschiedenen starken Elektrolyte auf den Abreißwinkel untersucht. Zunächst haben wir die Kationenwirkung geprüft, deswegen haben wir den Abreißwinkel zunächst in Lösungen von verschiedenen Chloriden gemessen. Dann wurden — um die Anionenwirkung festzustellen — die Anionen variiert. Parallel mit den Haftversuchen wurden stets auch kataphoretische Messungen mit der mikroskopischen Methode ausgeführt.

3. Die mit verschiedenen homodispersen $CaCO_3$-Präparaten in reinem Wasser ausgeführten Messungen haben vor allem gezeigt, daß die Haftfähigkeit — wie man sie mit dem Abreißwinkel charakterisiert — auch hier eine vollkommen reproduzierbare und somit eine für die stoffliche Beschaffenheit der haftenden Teilchen charakteristische Größe darstellt. Gleichgroße $CaCO_3$-Kriställchen von verschiedener Herkunft zeigen an verschiedenen $CaCO_3$-Platten in elektroytfreiem Wasser stets dieselbe Haftfähigkeit, vorausgesetzt, daß sowohl die Oberfläche der Teilchen wie die der Haftplatte vollkommen rein ist. Wieweit die Messungen reproduzierbar sind, zeigt die Tabelle I, in der die mit ein und demselben Kalzitpulver an vier verschiedenen Kalzitplatten gemessenen Abreißwinkelwerte zusammengestellt sind. Man sieht, daß die Abweichung der einzelnen Zahlenwerte von dem Mittelwert nicht einmal 2 Proz. erreicht.

Tabelle I. Abreißwinkel eines Kalzitpulvers mit Teilchenradius von 20,9 μ an vier verschiedenen Kalzitplatten.

	I.	II.	III.	IV.
		Kristall		
Abreißwinkel α . . .	46,0	45,5	45,4	46,0
	45,2	45,3	45,3	44,8
	45,0	45,4	45,0	45,2
	45,3	45,9	45,1	45,0
	45,0	45,0	45,5	45,5
Mittelwerte	45,30	45,42	45,26	45,30
sin α	0,710	0,711	0,710	0,710

Die weiteren Messungen haben gezeigt, daß die drei verschiedenen $CaCO_3$-Formen unter gleichen Bedingungen dieselbe Haftfähigkeit zeigen. In der Tabelle II sind die Abreißwinkelwerte zusammengestellt, die mit verschiedenen homodispersen Kalzit-, Aragonit- und Marmor-Suspensionen erhalten wurden. Man sieht aus diesen Ergebnissen, aber insbesondere aus der Fig. 2, daß einer gleichen Teilchengröße bei den drei verschiedenen Kristallformen dieselbe Haftfähigkeit entspricht. Fig. 2 zeigt nämlich die sin α-Werte in der Abhängigkeit von der Teilchengröße; man sieht, daß die sin α-Werte bei den drei verschiedenen Kristallformen auf einer gemeinsamen Kurve liegen. Die Kristallstruktur hat also demnach keinen Einfluß auf die Haftfähigkeit.

Noch deutlicher kommt dies in den folgenden Messungen (Tabelle III) zum Ausdruck, die mit drei verschiedenen $CaCO_3$-Pulvern (Kalzit, Aragonit und Marmor) nahe gleichen Dispersitätsgrades und mit drei verschiedenen Haftplatten ausgeführt wurden. Es wurde also der Abreiß-

Tabelle II. Die Abhängigkeit des Abreißwinkels von der Teilchengröße bei den drei verschiedenen $CaCO_3$-Formen.

Teilchenradius in μ	Kalzit		Aragonit		Marmor		Spezifische Haftfähigkeit p in dyn/cm²
	α	sin α	α	sin α	α	sin α	
12,3	—	—	—	—	51,0	0,777	2,23
14,8	47,8	0,742	—	—	—	—	2,60
16,1	—	—	—	—	47,7	0,740	2,82
17,4	—	—	48,0	0,743	—	—	3,04
19,1	—	—	—	—	47,3	0,735	3,52
20,9	45,3	0,710	—	—	—	—	3,52
22,7	—	—	46,2	0,722	—	—	3,87
24,1	—	—	—	—	46,1	0,720	4,09
28,2	—	—	—	—	47,4	0,735	4,89
28,5	46,4	0,725	—	—	—	—	4,87
30,5	—	—	48,6	0,750	—	—	5,39
33,8	48,9	0,754	—	—	—	—	5,62
36,2	—	—	51,7	0,785	—	—	6,70
40,3	—	—	—	—	51,0	0,777	7,32
40,8	—	—	51,4	0,781	—	—	7,51

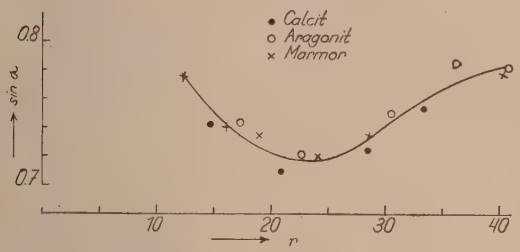


Fig. 2. Die Abhängigkeit des Abreißwinkels von der Teilchengröße bei den drei verschiedenen $CaCO_3$-Formen.

winkel der drei verschiedenen Kristallpulver an Kalzit-, Aragonit- und an Marmorplatte gemessen. Wie man sieht, zeigen die erhaltenen Zahlenwerte keinen wesentlichen Unterschied untereinander.

Tabelle III.

Die Art der Haftplatte	Kalzitpulver $r = 20{,}9\,\mu$ sin α	Aragonitpulver $r = 22{,}7\,\mu$ sin α	Marmorpulver $r = 24{,}1\,\mu$ sin α
Kalzitplatte . . .	0,710	0,710	0,711
Aragonitplatte . .	0,719	0,717	0,716
Marmorplatte. . .	0,710	0,709	0,720

Es ist zu den Zahlenwerten in der Tabelle II noch folgendes zu bemerken. Wie beim Quarz und Baryt ändert sich der Abreißwinkel mit der Teilchengröße auch beim $CaCO_3$ entsprechend einer Minimumkurve und nimmt die spezifische Haftfähigkeit — wie dies die letzte Kolumne der Tabelle II zeigt — mit der Teilchengröße stetig zu. Dieser Befund dürfte auch in diesem Falle für die Existenz einer deformierbaren Lyosphäre sprechen.

Bemerkenswert ist ferner der hohe Wert der Haftfähigkeit. Der Abreißwinkel ist hier bedeutend größer wie beim Quarz und auch wie beim Baryt. Einer Teilchengröße von 20—25 μ Radius entspricht beim $CaCO_3$ ein Abreißwinkel von etwa 45—46°, während man für dieselbe Teilchengröße beim Quarz einen Abreißwinkel von 15° und beim Baryt einen solchen von etwa 40° findet.

3. Im folgenden haben wir den Einfluß der starken Elektrolyte auf die Haftfähigkeit der $CaCO_3$-Teilchen untersucht. Diese Messungen haben wir hauptsächlich mit Kalzitpulvern bzw. mit Kalzitplatten ausgeführt. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die drei verschiedenen Kristallformen in vollkommen reinem Zustande auch in Elektrolytlösungen keinen Unterschied in dem Abreißwinkel aufweisen. Indem auch das $CaCO_3$ — wie der Quarz und der Baryt — in natürlichem Zustande negativ geladen ist, haben wir zunächst die Wirkung der Kationen auf den Abreißwinkel der Kalzitteilchen untersucht. Es wurde deswegen der Abreißwinkel eines homodispersen Kalzitpulvers mit einer Teilchengröße von 20,9 μ in Lösungen der Chloride von verschiedenen Kationen gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den Tabellen IV, V und VI zusammengestellt. Fig. 3, 4 und 5 stellen diese Ergebnisse graphisch dar. In den Tabellen bedeutet c die Elektrolytkonzentration in Millimolen pro Liter, α den Abreißwinkel und u die entsprechende kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit in μ/sec/Volt/cm. In den Figuren ist die Änderung der sin α-Werte und die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit in der Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration dargestellt.

Tabelle IV. Abreißwinkel und kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Kalzitteilchen in Alkalichloridlösungen.

c Millimol pro Liter	LiCl α	LiCl sin α	LiCl u μ/sec/Volt/cm	NaCl α	NaCl sin α	NaCl u μ/sec/Volt/cm	KCl α	KCl sin α	KCl u μ/sec/Volt/cm
0	45,3	0,710	—1,50	45,2	0,709	—1,47	45,2	0,709	—1,42
0,5	45,5	0,713	—	44,8	0,705	—	45,5	0,713	—
1	46,9	0,730	—0,90	46,7	0,728	—0,93	47,0	0,731	—0,70
2	47,0	0,731	—0,89	47,3	0,735	—1,13	48,2	0,745	—0,83
5	49,4	0,760	—0,83	49,2	0,736	—1,21	49,5	0,760	—0,88
10	51,3	0,780	—0,72	49,8	0,764	—0,57	49,8	0,764	—0,70
25	53,1	0,800	—	52,6	0,794	—	52,2	0,792	—
50	54,0	0,809	—0,47	53,0	0,799	—0,44	54,0	0,809	—0,51
100	54,5	0,814	—0,45	—	—	—0,41	52,8	0,796	—0,46
500	—	—	—	—	—	—	49,4	0,760	—

Tabelle V. Abreißwinkel und kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Kalzitteilchen in Lösungen von Chloriden zweiwertiger Kationen.

c Millimol/L.	α	sin α	u
	1. Merkurichlorid		
0	45,2	0,709	—1,45
1	48,7	0,751	—0,40
2	49,0	0,755	—0,62
5	48,6	0,749	—0,64
10	48,8	0,752	—1,15
50	48,7	0,751	—1,22
100	49,0	0,755	—1,20
	2. Magnesiumchlorid		
0	45,4	0,712	—1,40
0,5	42,8	0,679	—0,55
1	43,2	0,684	—
1,9	44,6	0,702	—
4,8	41,7	0,665	—
9,6	40,4	0,648	+0,72
19,2	40,0	0,643	+0,85
47,8	39,8	0,640	+0,54
95,6	—	—	+0,47
	3. Kalziumchlorid		
0	45,3	0,711	—1,40
0,7	43,5	0,688	—0,47
1,4	42,9	0,681	0
4,8	—	—	+0,68
7	42,4	0,675	—
14	42,0	0,669	+1,19
20	—	—	+0,92
35	41,8	0,666	—
70	40,9	0,655	+0,70
140	39,4	0,635	—
	Bariumchlorid		
0	45,3	0,711	—1,49
0,5	44,3	0,698	—0,57
1	44,8	0,705	0
2	45,8	0,717	+
5,2	42,5	0,675	+0,69
10,4	42,1	0,670	+0,96
52	40,6	0,650	+0,77
104	40,0	0,643	+0,46

Tabelle VI. Abreißwinkel und kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Kalzitteilchen in Aluminiumchloridlösungen.

c Millimol/L.	α	sin α	u
0	45,4	0,712	—1,40
0,05	43,9	0,693	+0,67
0,1	48,9	0,754	+0,36
0,2	47,8	0,741	—
0,52	46,4	0,725	+3,23
1,04	45,6	0,714	+3,52
2,08	43,8	0,692	+3,80
5,2	48,0	0,743	+3,52
10,4	52,0	0,788	+2,28

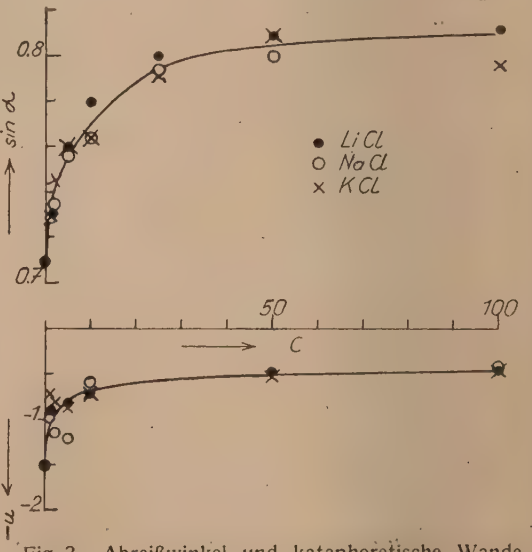


Fig. 3. Abreißwinkel und kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Kalzitteilchen in Alkalichloridlösungen.

Es läßt sich aus diesen Ergebnissen vor allem erkennen, daß sich zwischen den untersuchten Elektrolyten — bzw. Kationen — ihrer Wirkung

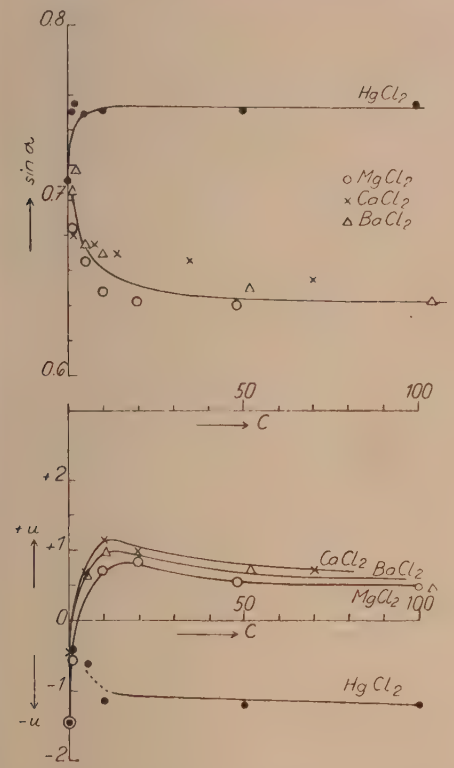


Fig. 4. Abreißwinkel und kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Kalzitteilchen in Lösungen von Chloriden zweiwertiger Kationen.

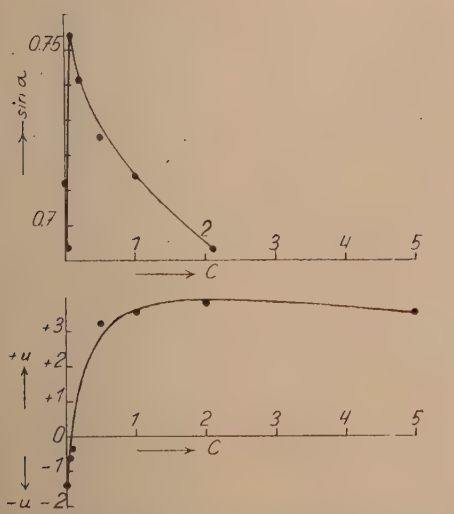


Fig. 5. Abreißwinkel und kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Kalzitteilchen in $AlCl_3$-Lösungen.

nach zwei Gruppen unterscheiden lassen. Die Glieder der einen Gruppe zeigen keine umladende Wirkung auf das ursprüngliche negativ geladene $CaCO_3$; sie wirken entladend auf die Kalzitteilchen und erhöhen dementsprechend die Haftfähigkeit dieser. Dagegen haben die zu der zweiten Gruppe gehörenden Kationen eine umladende Wirkung auf die negativ geladenen Kalzitteilchen und zeigen zugleich eine starke erniedrigende Wirkung auf die Haftfähigkeit im positiven Gebiet. In der ersten Gruppe befinden sich die Alkalichloride. Sie wirken auf die Haftfähigkeit der Kalzitteilchen ähnlich wie auf die der Quarzteilchen. Es besteht lediglich ein qualitativer Unterschied in dieser Beziehung zwischen Quarz und Kalzit. Während nämlich beim Quarz die drei Alkaliionen (Li, Na, K) entsprechend der lyotropen Reihe einen wesentlichen Unterschied in der Wirkung auf die Haftfähigkeit untereinander zeigen, beeinflussen sie beim Kalzit die Haftfähigkeit — und auch das elektrokinetische Potential — praktisch in gleichem Maße.

Sehr beachtenswerte Verhältnisse findet man bei den zweiwertigen Kationen. Es ist zunächst auffallend, daß ein wesentlicher Unterschied zwischen der Wirkung des Merkuriions und der der Erdalkaliionen besteht. Das Merkuriion wirkt ähnlich wie die Alkaliionen; es erniedrigt die negative Ladung und erhöht die Haftfähigkeit. Anders verhalten sich dagegen die Erdalkaliionen und das Magnesiumion. Bei diesen findet man eine starke umladende Wirkung und eine starke erniedrigende Wirkung auf die Haftfähigkeit im positiven Gebiet. Auffallend ist ferner die Reihenfolge, wie diese Ionen insbesondere das elektrokinetische Potential der $CaCO_3$-Teilchen beeinflussen. Es ist aus der Fig. 4 ersichtlich, daß für diese Ionen in diesem Falle die lyotrope Reihe nicht gilt. Ihre Wirksamkeit nimmt nämlich in der Reihenfolge $Mg < Ba < Ca$ zu; das Kalziumion hat also den größten Einfluß, insbesondere die größte aufladende Wirkung im positiven Gebiet.

Man hat hier dem Wesen nach ähnliche Verhältnisse vor sich, wie beim Einfluß der verschiedenen Anionen auf die Haftfähigkeit der Barytteilchen. Wie dort, so kommt auch hier deutlich zum Ausdruck, daß es beim Einfluß der Elektrolyte auf die Haftfähigkeit in manchen Fällen nicht nur auf die Wertigkeit der Ionen und auf ihre lyotropen Eigenschaften ankommt, sondern auch auf ihre chemische Verwandtschaft zu der Substanz der haftenden Teilchen. Der große Unterschied zwischen der Wirkung des Merkuriions und der der gleichfalls zweiwertigen Erdalkaliionen läßt sich offenbar darauf zurückführen,

daß ein durch die chemische Beschaffenheit bedingter Unterschied in der Adsorbierbarkeit dieser Ionen an $CaCO_3$ besteht. Das indifferente, artfremde Merkuriion wird in kleinerem Maße an $CaCO_3$ adsorbiert als die Erdalkaliionen und als das dem Ca gleichfalls verwandte Magnesiumion. Infolgedessen beeinflußt das Merkuriion die Eigenschaften der $CaCO_3$-Oberfläche unter sonst gleichen Bedingungen in kleinerem Maße als die anderen genannten Ionen, zwischen denen das arteigene — und somit am stärksten adsorbierbare — Kalziumion den größten Einfluß und insbesondere die größte umladende Wirkung hat.

Das dreiwertige Aluminiumion zeigt hier sowohl auf die Haftfähigkeit wie auf das elektrokinetische Potential einen gleichen Einfluß wie beim Quarz und beim Baryt. Es bewirkt bereits bei einer Konzentration von 0,2 Millimol eine Umladung und ändert die Haftfähigkeit entsprechend einer Maximumkurve, deren Maximum mit dem isoelektrischen Punkt zusammenfällt.

Tabelle VII. Abreißwinkel und kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Kalzitteilchen in Lösungen von verschiedenen Alkalisalzen.

c Millimol/L.	Na_2SO_4			Na_3PO_4		$K_3Fe(CN)_6$		$K_4Fe(CN)_6$	
	α	$\sin\alpha$	u	α	$\sin\alpha$	α	$\sin\alpha$	α	$\sin\alpha$
0	45,2	0,709	—1,50	45,5	0,713	46,1	0,720	46,2	0,721
0,5	46,5	0,725	—1,36	45,8	0,717	46,5	0,725	44,9	0,706
1	47,5	0,737	—1,32	45,2	0,709	45,4	0,712	44,9	0,706
2	47,3	0,735	—	—	—	45,2	0,709	—	—
5	47,4	0,736	—1,36	45,0	0,707	45,1	0,708	44,8	0,704
10	47,8	0,741	—1,05	—	—	—	—	44,7	0,703
25	47,9	0,742	—	—	—	—	—	—	—
50	48,1	0,744	—0,79	—	—	—	—	—	—
80	—	—	—	—	—	—	—	43,2	0,684
100	48,5	0,749	—0,63	44,2	0,697	44,4	0,700	—	—

Tabelle VIII. Abreißwinkel und kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Kalzitteilchen in $MgSO_4$- und $CaSO_4$-Lösungen.

c Millim./L.	Magnesiumsulfat			Kalziumsulfat	
	α	$\sin\alpha$	u	α	$\sin\alpha$
0	45,1	0,708	—1,42	45,1	0,708
0,1	45,7	0,715	—	45,8	0,717
0,5	46,5	0,725	—	—	—
0,75	—	—	—	46,3	0,723
1	47,0	0,731	—0,68	—	—
1,5	—	—	—	46,9	0,730
2	47,3	0,735	—	—	—
3	—	—	—	47,1	0,732
5	48,1	0,744	—0,33	—	—
7,5	—	—	—	47,5	0,736
10	48,5	0,749	—	—	
20	49,2	0,757	—0,15	47,4	
51	49,0	0,755	—0,14		
103	49,5	0,760	—0,10		

4. Um den Einfluß der verschiedenen Anionen auf die Haftfähigkeit des Kalziumkarbonates zu untersuchen, haben wir den Abreißwinkel der Kalzitteilchen derselben Größe in Na_2SO_4-, Na_3PO_4-, $K_3Fe(CN)_6$-, $K_4Fe(CN)_6$-, $MgSO_4$-, $CaSO_4$-, NaOH-, $NaHCO_3$- und in Na_2CO_3-Lösungen gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den Tabellen VII, VIII und IX zusammengestellt.

Tabelle IX. Abreißwinkel und kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Kalzitteilchen in NaOH-, $NaHCO_3$- und Na_2CO_3-Lösungen.

c Millimol/L.	α	$\sin\alpha$	u
NaOH			
0	45,3	0,711	—1,52
0,5	—	—	—
1	44,0	0,694	—1,65
2	46,8	0,729	—1,72
5	49	0,755	—1,36
10	50,0	0,766	—1,30
20	50,8	0,775	—0,83
50	50,6	0,772	—0,58
100	49,0	0,755	—0,20
$NaHCO_3$			
0	45,6	0,714	—1,39
0,5	45,0	0,707	—1,49
1	44,3	0,698	—1,75
2	44,6	0,707	—1,99
5	44,0	0,695	—2,37
10	46,0	0,719	—1,98
20	47,4	0,736	—1,52
50	47,9	0,742	—0,76
100	48,1	0,744	—0,25
Na_2CO_3			
0	45,2	0,709	—1,38
0,5	45,4	0,712	—1,45
1,1	44,2	0,697	—1,66
2,2	43,7	0,691	—1,68
5,5	46,4	0,724	—1,26
11	48,0	0,743	—1,25
22	49,1	0,755	—0,95
55	50,8	0,775	—0,42
110	52,6	0,794	—0,10

Aus diesen Ergebnissen läßt sich vor allem feststellen, daß die Art des Anions eine wesentliche Rolle bei der Elektrolytwirkung auf die Haftfähigkeit der Kalzitteilchen spielt. Wie beim Baryt, so entfalten die Anionen auch hier eine Gegenwirkung gegenüber den Kationen. Bei einer Gruppe der untersuchten Anionen liegen ziemlich einfache Verhältnisse vor. Es gilt nämlich für eine Reihe der Anionen die einfache Wertigkeitsregel. So sehen wir aus der Fig. 6, daß das Na_2SO_4 sowohl die Haftfähigkeit wie die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit in kleinerem Maße beeinflußt wie das NaCl. Bei dem dreiwertigen PO_4'''- und Ferrizyanidion und noch mehr bei dem vierwertigen Ferrozyanidion ist die Gegenwirkung so groß, daß die Alkalisalze dieser Ionen keinen wesentlichen Einfluß auf die Haftfähigkeit und auf die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit der Kalzitteilchen haben.

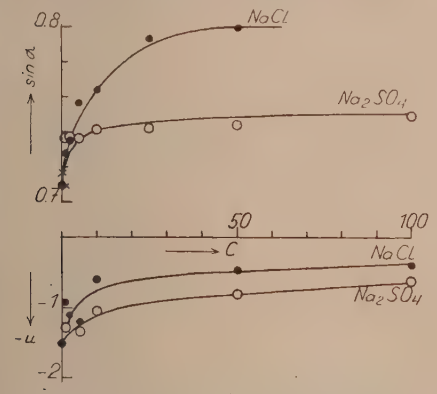
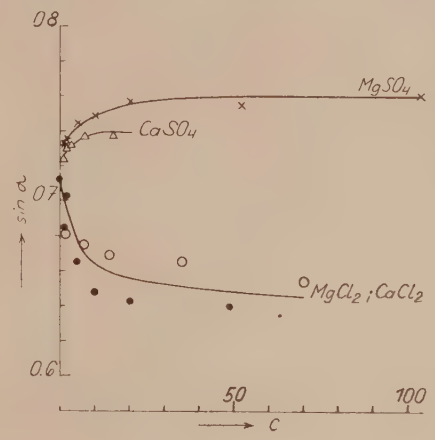


Fig. 6. Abreißwinkel und kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Kalzitteilchen in NaCl- und in Na_2SO_4-Lösungen.

Deutlich kommt die Gegenwirkung der Anionen auch bei den Ca- und Mg-Salzen zum Ausdruck. Fig. 7 zeigt den Einfluß der Chloride und Sulfate dieser Kationen. Man sieht, daß — während die Chloride die Kalzitteilchen umladen und ihre Haftfähigkeit im positiven Gebiet erniedrigen — die Sulfate keine umladende Wirkung und keine erniedrigende Wirkung auf die Haftfähigkeit zeigen. Die Sulfate der zweiwertigen Kationen haben sowohl auf die Haftfähigkeit wie auf das elektrokinetische Potential einen ähnlichen Einfluß wie die neutralen Alkalisalze; sie bewirken nur eine Entladung der Kalzitteilchen und eine Erhöhung ihrer Haftfähigkeit.

Ganz anders verhalten sich die Hydroxyde, die Karbonate und die Hydrokarbonate. Die Alkalisalze dieser Ionen wirken aufladend auf die negativ geladenen Kalzitteilchen und ändern entsprechend einer Minimumkurve ihre Haftfähigkeit mit zunehmender Konzentration. Wie Fig. 8 zeigt, fällt das Minimum der Haftfähigkeit mit



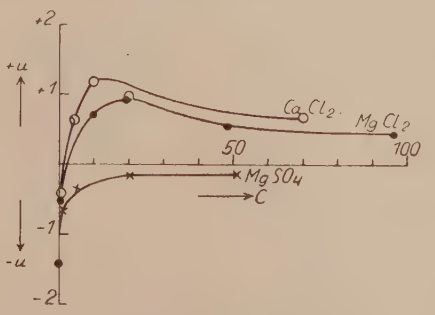


Fig. 7. Abreißwinkel und kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Kalzitteilchen in $CaCl_2$-, $MgCl_2$-, $CaSO_4$- und $MgSO_4$-Lösungen.

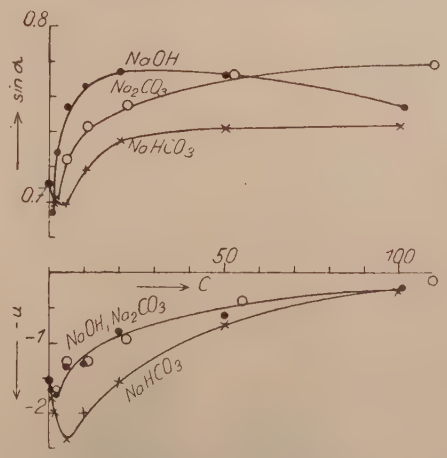


Fig. 8. Abreißwinkel und kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Kalzitteilchen in NaOH-, Na_2CO_3- und $NaHCO_3$-Lösungen.

dem Maximum der Wanderungsgeschwindigkeit zusammen; es besteht also auch in diesem Falle ein Parallelismus zwischen der Änderung der Haftfähigkeit und der des elektrokinetischen Potentials.

Die aufladende Wirkung der letzteren Anionen auf das $CaCO_3$ ist offenbar auf ihre große Adsorbierbarkeit zurückzuführen. Dies ist beim OH'-Ion kein besonderer Fall, denn es ist bekannt, daß das OH'-Ion zwischen den negativen Ionen die größte Adsorbierbarkeit und im allgemeinen eine große aufladende Wirkung auf die negativen Adsorbentien hat. Dagegen ist die gleichfalls große Wirkung der CO_3''- und HCO_3'-Ionen wieder nur mit einer individuellen Verwandtschaft dieser Ionen zum $CaCO_3$ zu erklären. Wir haben hier also — wie u. a. bei den Erdalkaliionen — wieder einen solchen Fall vor uns, daß die arteigenen und verwandten Ionen gegenüber den indifferenten, artfremden Ionen einen besonders großen Einfluß sowohl auf die Haftfähigkeit wie auf das elektrokinetische Potential zeigen.

5. Es war von besonderem Interesse festzustellen, wie die OH'- und HCO_3'-Ionen die Wirkung der gleichfalls stark wirksamen, aber in entgegengesetztem Sinne wirkenden Ca-Ionen beeinflussen. Wir haben deswegen den Abreißwinkel der Kalzitteilchen in $Ca(OH)_2$- und in $Ca(HCO_3)_2$-Lösungen gemessen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle X und in der Fig. 9 dargestellt.

Tabelle X. Abreißwinkel von Kalzitteilchen in $Ca(OH)_2$- und in $Ca(HCO_3)_2$-Lösungen.

c Millim./L.	$Ca(OH)_2$			$Ca(HCO_3)_2$	
	α	sin α	u	α	sin α
0	45,2	0,709	negativ	46,0	0,719
0,2	39,6	0,637	negativ	41,6	0,664
0,4	—	—		39,0	0,629
0,5	38,0	0,616	positiv	—	—
0,8	—	—		36,7	0,598
1	37,3	0,606	positiv	33,9	0,558
2	36,6	0,596	positiv	32,0	0,530
4	—	—		29,5	0,492
4,7	35,9	0,586	positiv	—	—
8	—	—		26,5	0,445
19	35,2	0,576	positiv	—	—

Große Genauigkeit kann man von diesen letzteren Messungen infolge der großen Veränderlichkeit der Konzentration der Lösungen nicht erwarten; die Resultate lassen aber doch erkennen, daß auch diese Elektrolyte umladend auf die Kalzitteilchen wirken und ihre Haftfähigkeit noch stärker erniedrigen wie die entsprechenden Erdalkalisalze. Dies steht mit der Erfahrung, insbesondere mit

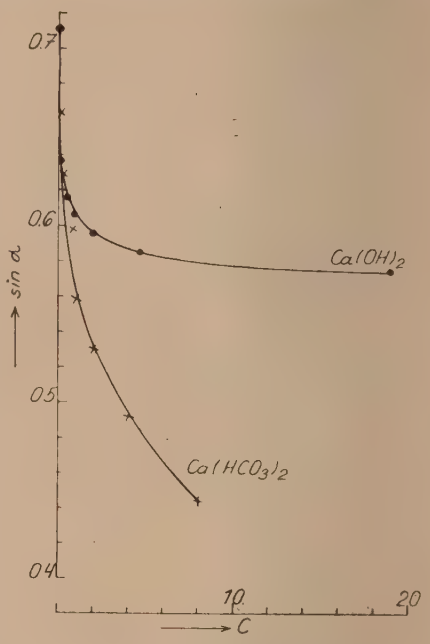


Fig. 9. Abreißwinkel von Kalzitteilchen in $Ca(OH)_2$- und in $Ca(HCO_3)_2$-Lösungen.

der früheren Feststellung[2]) des einen von uns in Übereinstimmung, daß sich die Erdalkalikarbonatsole insbesondere mit Erdalkalihydroxyden und mit Erdalkalihydrokarbonaten stabilisieren lassen. Diese große Wirkung der Erdalkalihydroxyde und der Erdalkalihydrokarbonate auf die Haftfähigkeit der Kalzitteilchen dürfte damit erklärt werden, daß diese Verbindungen nicht nur die positive Ladung, sondern auch die Lyophilität der Kalzitteilchen stark erhöhen.

5. Kurz zusammenfassend, läßt sich aus den angeführten Versuchsergebnissen feststellen, daß sich das $CaCO_3$ in Lösungen der starken Elektrolyte bezüglich der Haftfähigkeit dem Wesen nach ähnlich verhält wie das $BaSO_4$. Wie der Baryt, so zeigt auch der Kalzit ein amphoteres Verhalten bei der durch die starken Elektrolyte hervorgerufenen Änderung der Haftfähigkeit, indem seine Haftfähigkeit sowohl durch die Kationen wie durch die Anionen beeinflußt wird. Die Kationen wirken entladend bzw. bei größeren Konzentrationen umladend auf die Kalzitteilchen; infolgedessen können die Kationen nur in positivem Gebiet die Haftfähigkeit der Kalzitteilchen erniedrigen. Die Anionen erhöhen dagegen die negative Ladung der Kalzitteilchen; sie erniedrigen also im negativen Gebiet die Haftfähigkeit. Ob

[2]) A. v. Buzágh, Kolloid-Z. 39, 218 (1926).

nun die Wirkung der Kationen oder die der Anionen zur Geltung gelangt, hängt zunächst von der Wertigkeit und von den lyotropen Eigenschaften der jeweils anwesenden Ionen ab. Es gilt also im allgemeinen die Wertigkeitsregel. Ausnahmen stellen aber in dieser Beziehung auch hier — wie beim Baryt — diejenigen Ionen dar, die infolge der chemischen Verwandtschaft zum $CaCO_3$ in besonders großem Maße adsorbiert werden und somit die Haftfähigkeit der $CaCO_3$-Teilchen — abweichend von der Wertigkeitsregel — in besonders großem Maße beeinflussen.

Zusammenfassung.

1. Es wird in der vorliegenden Arbeit die Haftfähigkeit von $CaCO_3$-Teilchen mikroskopischer Größe mit der Abreißwinkelmethode in reinem Wasser und in wässerigen Lösungen von verschiedenen starken Elektrolyten gemessen. Die Messungen werden mit drei verschiedenen Kristallformen, namentlich mit Kalzit-, Aragonit- und mit Marmorteilchen ausgeführt. Parallel mit den Messungen des Abreißwinkels wird auch die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit der Kalzitteilchen bestimmt.

2. Die drei verschiedenen Kristallformen zeigen bei gleicher Teilchengröße sowohl im Wasser wie in Elektrolytlösungen unter sonst gleichen Bedingungen dieselbe Haftfähigkeit. Die Kristallstruktur hat also in diesem Falle keinen Einfluß auf die Haftfähigkeit.

3. Der Abreißwinkel ändert sich auch beim $CaCO_3$ — wie beim Quarz und beim Baryt — entsprechend einer Minimumkurve mit der Teilchengröße und zeigt — im Vergleich zum Quarz — gleichfalls einen großen Wert wie beim Baryt. Die spezifische Haftfähigkeit zeigt in Übereinstimmung mit den früheren Feststellungen eine Zunahme mit der Teilchengröße.

4. Es wird gezeigt, daß beim Einfluß der starken Elektrolyte auf die Haftfähigkeit der $CaCO_3$-Teilchen sowohl die Kationen wie die Anionen eine ausschlaggebende Rolle spielen. Es verhält sich also das $CaCO_3$ — ebenso wie der Baryt — wie ein amphoterer Stoff. In Einzelheiten ergibt sich aus den diesbezüglichen Messungen das folgende:

a) Die Kationen wirken entladend bzw. bei größeren Konzentrationen umladend auf das ursprünglich negativ geladene $CaCO_3$. Dementsprechend ändern sie die Haftfähigkeit der $CaCO_3$-Teilchen entsprechend einer sin α,c-Kurve, die im isoelektrischen Gebiet ein Maximum durchläuft und im positiven Gebiet eine Abnahme der Haftfähigkeit zeigt. Diese allgemeinste Form der Kationenwirkung gelangt besonders deutlich bei den zweiwertigen Chloriden und beim Aluminiumchlorid zur Geltung. Die Alkalichloride bewirken nur eine Entladung und eine Zunahme der Haftfähigkeit mit zunehmender Konzentration.

b) Die Anionen beeinflussen sowohl das elektrokinetische Potential wie die Haftfähigkeit der $CaCO_3$-Teilchen in entgegengesetztem Sinne wie die Kationen. Die Gegenwirkung ist bei manchen Anionen — wie bei OH'-, HCO_3'- und bei CO_3''-Ionen — so groß, daß eine Aufladung im negativen Gebiet auftritt. Dementsprechend zeigt die Haftfähigkeit zunächst eine Abnahme mit zunehmender Konzentration, um nach Erreichen eines Minimums wieder zuzunehmen.

5. Im allgemeinen nimmt sowohl die Kationen- wie die Anionenwirkung mit der Wertigkeit der Ionen zu. Es gilt also im allgemeinen die Wertigkeitsregel. Ausnahmen stellen aber in dieser Beziehung auch in diesem Falle — wie beim Baryt — solche Ionen dar, die eine große chemische Verwandtschaft zum $CaCO_3$, infolgedessen eine große Adsorbierbarkeit und somit einen besonders großen Einfluß sowohl auf das elektrokinetische Potential wie auf die Haftfähigkeit der $CaCO_3$-Teilchen zeigen. Derart verhalten sich die Ca-, dann die OH^--, die HCO_3^-- und die CO_3^{--}-Ionen. Den größten Einfluß, insbesondere die größte erniedrigende Wirkung auf die Haftfähigkeit zeigt das $Ca(OH)_2$ und das $Ca(HCO_3)_2$. Es steht damit die Erfahrung in Übereinstimmung, daß die wässerigen Dispersionen der Erdalkalikarbonate insbesondere mit Erdalkalihydroxyden und mit Erdalkalihydrokarbonaten stabilisiert werden können.

Untersuchungen über das elektrokinetische Potential, I.

Über das elektrokinetische Potential des Glases gegenüber dem Gemisch Dioxan-Wasser.

Von K. Kanamaru, T. Takada und K. Aikawa.

(Aus dem Laboratorium für Zellulosechemie der Technischen Hochschule zu Tokio.)

(Eingegangen am 3. März 1938.)

Einleitung.

Die Beziehung zwischen dem ζ-Potential eines festen Stoffes in einer Flüssigkeit und den Eigenschaften bzw. der Konstitution der beiden Phasen ist bis jetzt wenig theoretisch behandelt worden.

Auch die Coehn'sche Regel (1), die für einige spezielle Fälle, wenn keine der beiden Phasen einen ausgesprochen ionogenen Charakter hat, als empirisch einigermaßen zutreffend angenommen werden soll, ist theoretisch durchaus nicht begründet und überdies sind viele Beispiele experimentell gefunden worden (2), die Abweichungen von dieser Regel auch für das Grenzflächenpotential zeigen, welches beim Kontakt eines festen Stoffes gegenüber einer nichtwässerigen organischen Flüssigkeit entsteht.

Es ist neuerdings von einigen Forschern (3) auf die Tatsache aufmerksam gemacht worden, daß irgendein Zusammenhang besteht zwischen dem ζ-Potential eines festen Stoffes und der molekularen Konstitution bzw. den dielektrischen Eigenschaften (z. B. dem Dipolmoment oder der Molekularpolarisation usw.) der Flüssigkeiten, in die die festen Stoffe eingetaucht werden.

Es fehlt heute noch eine gemeinschaftliche Theorie, die für alle ionenfreien Flüssigkeiten und festen Körper die Erklärung des Vorzeichens und der Größe von ζ-Potentialen gut darzustellen vermag.

Es wurde daher eine Reihe von Arbeiten in Angriff genommen, welche die Untersuchung der Beziehungen zwischen dem ζ-Potential einer festen Phase in einer ionenfreien Flüssigkeit und den stofflichen Eigenschaften, besonders den dielektrischen Eigenschaften der beiden begrenzenden Phasen ausführlich zum Zweck haben, um aus den so erhaltenen Resultaten ein Bild über den Entstehungsmechanismus bzw. die Struktur der elektrischen Doppelschicht zu erhalten.

Bei der vorliegenden Untersuchung und einigen nachfolgenden Arbeiten wurden Messungen des ζ-Potentials eines als feste Phase benutzten Glases in einigen Flüssigkeitsgemischen (zweier Komponenten) verschiedener Zusammensetzungen ausgeführt.

Zuerst soll in dieser Mitteilung über die Größe des ζ-Potentials des Glases gegenüber Flüssigkeitsgemischen Dioxan—Wasser variierender Zusammensetzung berichtet werden.

Da Dioxan ein in seinem physikochemischen Verhalten sehr interessantes Lösungsmittel ist, sind von vielen Forschern (4), besonders in den letzten Jahren, viele ausführliche Untersuchungen über Dioxan gemacht worden.

Trotzdem Dioxan wegen seiner symmetrischen Konstitution ein sehr kleines Dipolmoment besitzt, ist es mit polaren Flüssigkeiten in jedem Verhältnis mischbar.

Zur Untersuchung des dielektrischen Verhaltens eines Flüssigkeitsgemisches in seiner Beziehung zu anderen Eigenschaften ist Dioxan ein sehr geeignetes Material mit Rücksicht darauf, daß man die Dielektrizitätskonstante des Flüssigkeitsgemisches in weitem Bereich verändern kann, indem Dioxan mit einer polaren Flüssigkeit (z. B. H_2O, C_2H_5OH usw.) in verschiedenen Zusammensetzungen gemischt wird.

In dieser Hinsicht sind die Untersuchungen von Kraus und Fuos (5), G. Åckerlöf und O. A. Short (6) u. a. sehr wichtig. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind von vielen Forschern (7) zitiert und für verschiedene physiko-chemische Untersuchungen gebraucht worden.

Aus dem obigen Grunde wurde auch zu unserer Untersuchung zunächst das Gemisch Dioxan—Wasser verwandt.

Experimenteller Teil.

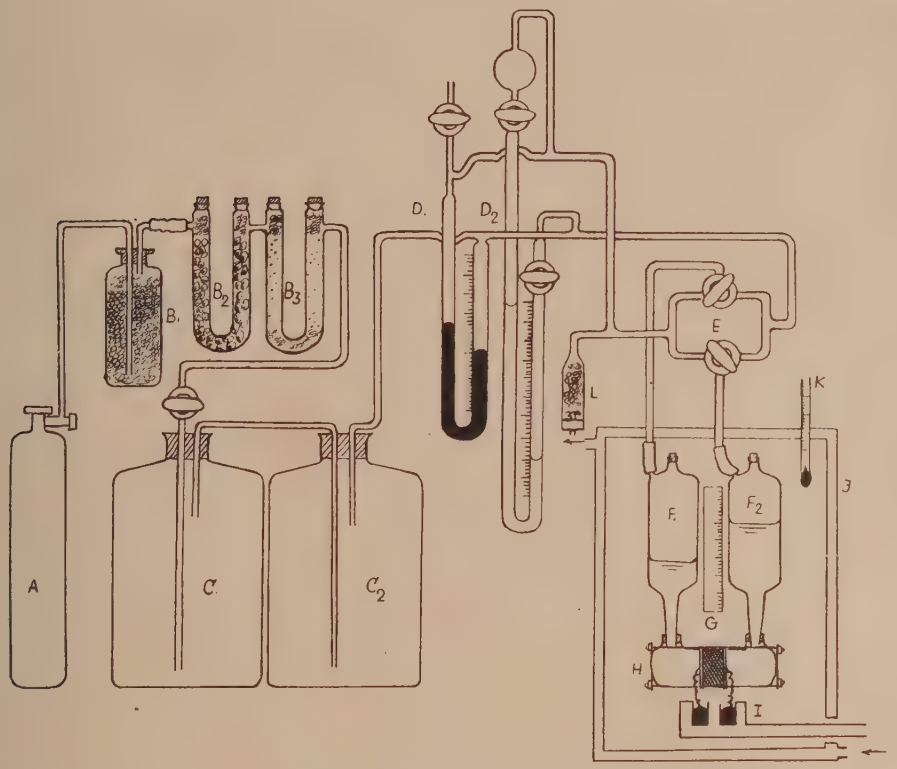
I. Die Bestimmung des Strömungspotentials und der spez. Leitfähigkeit.

Zur Messung des ζ-Potentials diente die von den Autoren etwas modifizierte Brigg'sche Strömungspotential-Methode.

A. Apparat zur Erzeugung des Strömungspotentials.

Fig. 1 zeigt die von den Autoren benutzte gesamte Anordnung zur Erzeugung des Strömungspotentials.

1. Vorrichtung zur Regelung des Druckes. Es ist wünschenswert, den hydrostatischen



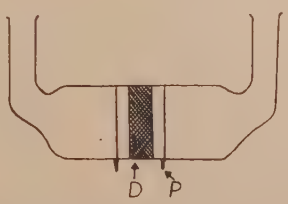
A: Luftdruckbombe;
B_1: Mit Natronkalk gefüllte Flasche zur Luftreinigung;
B_2: Chlorkalziumrohr ,,
B_3: Phosphorpentoxydrohr ,,
C_1, C_2: 50 *l* haltende Flaschen;
D_1: Quecksilbermanometer;
D_2: Wassermanometer;
E: Dreiweghahn;
F_1, F_2: 0,5 *l* haltende Gefäße;
G: Millimeterskala;
H: Strömungspotential-Zelle;
I: Quecksilbernäpfe;
J: Thermostat;
K: Thermometer;
L: Chlorkalziumrohr.

Fig. 1

Druck der strömenden Flüssigkeit während des Strömens möglichst konstant zu erhalten.

Der Einfachheit halber wurden daher in der vorliegenden Arbeit zwei 50 Liter fassende Vorratsflaschen benutzt, in denen Luft vom erforderlichen Druck aufbewahrt und mit deren Hilfe der während der Flüssigkeitsströmung eintretende kleine Druckabfall ausgeglichen werden konnte. Dabei wurde der Druck jedesmal vor und nach der Strömung bestimmt und daraus der durchschnittliche Wert berechnet. (Die kleine Druckschwankung, die auf der während des Strömens der Flüssigkeit eintretenden Niveaudifferenz der Flüssigkeit in den Behältern F_1 und F_2 [Fig.1] beruht, wurde zur Korrektion in Betracht gezogen.)

2. Strömungspotential-Zelle. Fig. 2 zeigt die verwandte Strömungspotential-Zelle. In der Mitte der Zelle befindet sich das aus feinem oberflächlich gesintertem Glaspulver bestehende Dia-



D: Glas-Diaphragma; P: Gold-Elektrode.
Fig. 2

phragma, welches ähnlich einem Jenaer Glasfilter ist. Dicht an den beiden Seiten des Diaphragma ist je eine kreisrunde Goldelektrode mit vielen runden Löchern, durch die die Flüssigkeit strömen kann, vorgesehen. An die unteren Teile der beiden Goldelektroden wurden Platindrähte gelötet, deren äußere Enden in zwei Quecksilbernäpfe, mit denen die zum Elektrometer bzw. zur Anordnung für die Leitfähigkeitsmessung führenden Leitungsdrähte

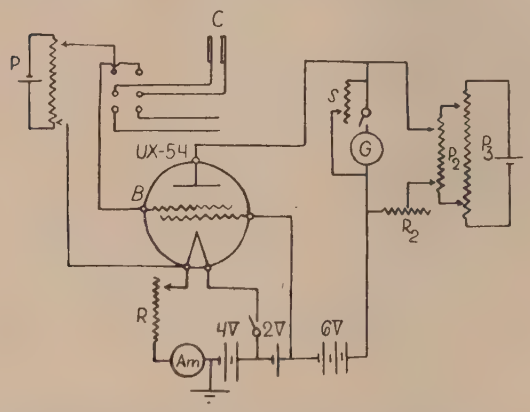
verbunden waren, eingetaucht wurden (siehe Fig. 1).

Die Zelle, welche in $K_2Cr_2O_7$—H_2SO_4-Lösung einen Monat lang aufbewahrt worden war, wurde, um sie möglichst vollständig ionenfrei zu machen, nach gründlichem Waschen mit Wasser elektrodialysiert und unmittelbar vor den Strömungspotentialmessungen in einem Vakuumtrockenschrank bei 120° C getrocknet.

B. Elektrometer.

Als Elektrometer zur Messung des Strömungspotentials verwendet man gewöhnlich das Quadrantenelektrometer. Da aber das Quadrantenelektrometer zu empfindlich gegen Erschütterungen ist, arbeitet es sich damit nicht bequem.

In der vorliegenden Arbeit wurde daher als Elektrometer zu diesem Zwecke ein Tetrodenelektrometer benutzt. Fig. 3 zeigt die von uns benutzte Schaltung. Als Röhre benutzten wir UX 54B von Mazda (Tokio).



Am: Amperemeter; B: Tetrodenelektrometer; C: Zur Strömungspotential-Zelle; G: Galvanometer; P_1, P_2, P_3: Potentiometer; R_1, R_2: Widerstand.
Fig. 3

Ein großer Vorzug des Typs UX 54B besteht in der sehr guten Isolation zwischen dem Gitter und dem Heizfaden (Widerstand etwa 10^6 Ohm).

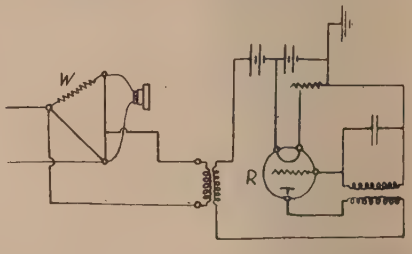
Nach Eichung des Potentiometers P_1 wird an das Steuergitter eine bestimmte Spannung durch die mit der zu messenden Flüssigkeit gesättigte Zelle gelegt (was sehr wichtig ist, da die Charakteristik der Röhre, je nach den Eigenschaften, besonders der Leitfähigkeit der Flüssigkeit, verschieden ist) und, nachdem die Potentiometer P_2 und P_3 geeicht worden sind, so daß der Galvanometerausschlag auf Null justiert wird, wird die Gitterspannung verändert. Der Verlauf der Änderung des Anodenstromes als Funktion des Gitterpotentials, also die Charakteristik der Röhre, wird für jede die Zelle erfüllende Flüssigkeit in dieser Weise bestimmt.

Die Empfindlichkeit des gebrauchten Galvanometers beträgt etwa 10^{-9} Amp. Die Empfindlichkeit wurde aber je nach der Größe des zu bestimmenden Strömungspotentials verringert. Es ist sehr bequem, bei möglichst kleiner Schwingungsdauer zu arbeiten. Bei dem benutzten Galvanometer beträgt die Schwingungsdauer 1,9 Sekunden.

Nachdem der Stromkreis des Steuergitters möglichst kurz gemacht und gut isoliert worden war, war das Galvanometer gegen äußere magnetische Kräfte vollständig geschützt.

C. Anordnung zur Messung der Leitfähigkeit.

Zur Messung der Leitfähigkeit der Flüssigkeiten, deren spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ über 10^{-6} Mho beträgt, wurde die Wheatstone'sche Brücke mit Röhrenverstärker angewandt (Fig. 4). Wenn die spezifische Leitfähigkeit etwa 10^{-6} $\sim 10^{-7}$ Mho betrug, wurde statt des Telephons das Galvanometer benutzt, und die Leitfähigkeiten von Flüssigkeiten mit noch niedrigerer spezifischer Leitfähigkeit ($< 10^{-7}$ Mho) wurde unter Anwendung von Gleichstrom gemessen, indem der Galvanometerausschlag direkt abgelesen wurde.



W: Wheatstonesche Brücke; R: Röhrenverstärker.
Fig. 4

Widerstandskapazität des Gefäßes. Zur Bestimmung der Widerstandkapazität der Zelle wurde als Eichflüssigkeit 0,001 n. KCl-Lösung benutzt, und der Widerstand der mit der KCl-Lösung gefüllten Zelle bei 20° C gemessen.

II. Die angewandten Flüssigkeitsgemische.

Die angewandten Flüssigkeitsgemische Dioxan—Wasser von verschiedenen Zusammensetzungen wurden hergestellt, indem die Kom-

ponenten Dioxan und Wasser in folgender Weise gereinigt und dann in verschiedenen Verhältnissen, wie unten gezeigt wird, gemischt wurden. Sie wurden immer gleich nach der Reinigung zur erforderlichen Zusammensetzung gemischt und für das Experiment benutzt.

Wasser: Das gewöhnliche destillierte Wasser wurde unter Anwendung eines Kühlers aus Zinn und eines Auffangsgefäßes aus Quarz zweimal destilliert, und zwar das erste Mal unter Zusatz von H_2SO_4 und Permanganat, und das Destillat davon unter Zusatz von Barythydrat.

Dioxan: Das im Handel befindliche reinste Präparat wurde unter Zusatz von metallischem Kalzium 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht und einmal destilliert; dieses Destillat wurde nach Zusatz von metallischem Natrium auf analoge Weise behandelt und nochmal destilliert. Aus dem so erhaltenen Destillat wurden die Fraktionen vom Siedepunkt 100~101° C gesammelt und daraus durch wiederholte Kühlung und Rekristallisation ein Präparat mit dem Schmelzpunkt 11,7° erhalten.

2. Die Eigenschaften der Gemische.

a) Dielektrizitätskonstante. Als Werte für die Dielektrizitätskonstanten ε der Flüssigkeitsgemische wurden die von G. Åckerlof und O. A. Short (6) früher erhaltenen Zahlen benutzt.

b) Spezifisches Gewicht. Als spezifisches Gewicht d der Gemische wurden die von Herz und Lorenz (8) angegebenen Zahlen genommen.

c) Molekularpolarisation. Aus diesen Werten von ε und d wurde die dielektrische Molekularpolarisation der Flüssigkeitsgemische gemäß dem bekannten Ansatz

$$P_{1,2} = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \cdot \frac{C_1M_1+C_2M_2}{d} = C_1P_1 + C_2P_2$$

berechnet.

d) Koeffizienten der inneren Reibung.

Tabelle I.

Dioxan in Proz.	Dielektrizitätskonst., ε	Spezifisches Gewicht d	Molekularpolarisation $P_{1,2}$	Koeffiz. d. inneren Reibung η (Poise)
0	80,37	0,99823	17,39	0,01005
10	71,43	1,0098	—	—
20	62,38	—	20,10	0,01490
30	53,30	—	—	—
40	44,19	1,0336	23,94	0,01969
50	35,25	1,0386	—	—
60	26,60	1,0413	29,69	0,02255
70	18,20	1,0413	33,2	—
80	10,99	1,0375	36,65	0,01953
90	5,71	1,0375	—	—
100	2,102	1,0330	22,90	0,01303

Die Viskositätskoeffizienten der Flüssigkeitsgemische wurden mittels eines Ostwald'schen Viskosimeters bei 20° C gemessen, indem Wasser als Eichflüssigkeit benutzt wurde.

Die so gekennzeichneten Eigenschaften der Flüssigkeitsgemische sind in der Tabelle I zusammengestellt.

III. Die Bestimmung des ζ-Potentials.

Eichung des Röhrenelektrometers. Da der Galvanometerausschlag in engem Zusammenhang mit den Eigenschaften, besonders mit der Leitfähigkeit der die Zelle erfüllenden Flüssigkeit steht, wurde das Elektrometer jedesmal für jedes Flüssigkeitsgemisch vor und nach der Strömungspotential-Messung geeicht, d. h. die Charakteristik der Röhre aufgenommen.

Nach 7~8maliger Messung des Strömungspotentials H bei verschiedenen Drucken P und des Widerstands der Zelle wurde das ζ-Potential aus den durchschnittlichen Ergebnissen des Wertes (H) und der spez. Leitfähigkeit $\varkappa_s$ nach der Smoluchowski-Helmholtz'schen Gleichung

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{\varepsilon} \cdot \varkappa_s \cdot \frac{H}{P}$$

berechnet, in der η den Koeffizienten der inneren Reibung, ε die Dielektrizitätskonstante bedeutet.

Wenn H und ε in Millivolt, P in cm Quecksilbersäule und $\varkappa_s$ in rezipr. Ohm ausgedrückt werden, so erhält man für

$$\zeta = 8{,}476 \cdot 10^8 \cdot \frac{\eta \cdot \varkappa_s}{\varepsilon} \cdot \frac{H}{P}.$$

Dabei wurden als Werte von η und ε für Dioxan-Wasser-Gemische die oben angegebenen Zahlen benutzt.

So wurden z. B. beim Wasser und beim Dioxan-H_2O (40:60)-Gemisch folgende Ergebnisse erhalten (siehe Tabelle II u. III auf S. 292).

Auf diese Weise wurden alle ζ-Potentiale für Dioxan-H_2O-Gemische verschiedener Zusammensetzungen gemessen.

Versuchsergebnisse.

Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle I zusammengestellt. Durch Umgestaltung der Coehnschen Regel $\frac{\zeta D}{\zeta_0 D_0} = \frac{D - D_g}{D_0 - D_g}$ erhält man $\zeta_f = -\zeta_g = k\,(1 - D_g/D)$, wobei ζ_f das ζ-Potential einer Bezugsflüssigkeit, ζ_0 das des Glases, aus welchem die Kapillare besteht, D_g die Dielektrizitätskonstante des Glases, D die der Flüssigkeit und k eine Konstante bedeutet.

A.

H_2O; $\varepsilon = 80{,}37$; $\eta = 0{,}01005$; $\varkappa_s = 2{,}461 \cdot 10^{-6}$ Mho.

Charakteristik der Röhre:

Gitterspannung (MV.)	100	200	300	400
Galvanometerausschlag (mm)	45,5	94,0	147,0	201,0

Tabelle II.

Druck, P (cm Hg)	Ausschlag (mm)	Ström.-Pot. H (MV)	$\frac{H}{P}$ (MV/cm Hg)
1,33	136,0	280	205
1,27	134,0	276	205
1,36	148,0	302	204
1,30	145,0	205	203
1,36	151,0	308	203
1,32	144,0	294	204
1,02	110,0	234	212
0,827	79,5	174	204
		Durchschnitt =	**204**

$$\zeta = 2{,}04 \cdot \frac{1{,}307}{5{,}310 \cdot 10^5} \cdot \frac{0{,}01005}{80{,}37} \cdot 8{,}476 \cdot 10^8$$
$$= (-)\ 53{,}1 \text{ MV.}$$

B. Dioxan;

40 Proz.; $\varepsilon = 44{,}19$; $\eta = 0{,}01969$; $\varkappa_s = 2{,}317 \cdot 10^{-6}$ Mho.

Charakteristik der Röhre:

Gitterspannung (MV.)	50	100	150
Galvanometerausschlag (mm)	19,3	38,4	60,4

Tabelle III.

Druck, P (cm Hg)	Ausschalg (mm)	Ström.-Pot. H (MV)	$\frac{H}{P}$ (MV/cm Hg)
1,35	28,2	73,1	54,1
1,33	27,6	71,4	53,7
1,67	36,0	92,4	55,3
1,65	53,1	91,1	55,2
1,78	38,2	99,4	55,8
1,78	38,0	98,8	55,5
2,03	43,2	111,0	54,7
2,03	43,9	112,0	55,4
2,21	48,9	124,3	56,2
2,19	47,6	121,3	55,4
		Durchschnitt =	**55,2**

$$\zeta = 8{,}476 \cdot 10^8 \cdot \frac{0{,}01969}{44{,}19} \cdot 2{,}317 \cdot 10^{-6} \cdot 55{,}2$$
$$= (-)\ 48{,}3 \text{ MV.}$$

Tabelle IV.

Dioxan in Proz.	0	20	40	60	70	80	100
Koeff. d. inn. Reibung, η in Poise	0,01005	0,01490	0,01969	0,02255	—	0,1953	0,01303
Spez. Leitfähigkeit, $\varkappa_s$ in Mho.	$2.461 \cdot 10$	$6{,}283 \cdot 10$	$2{,}317 \cdot 10$	$4{,}257 \cdot 10$	$1{,}462 \cdot 10$	$1{,}136 \cdot 10$	$0{,}87 \cdot 10$
Dielektrizitätskonstante, ε . . .	80,37	62,38	44,19	26,60	18,20	10,99	2,102
Molekularpolarisation, $P_{1,2}$ . . .	17,39	20,10	23,94	29,69	32,21	36,65	22,90
Strömungspotential, H/P in MV	204,00	41,40	55,20	126,00	299,00	405,00	3090,00
ζ-Potential, ζ in MV	—53,10	—52,60	—48,30	—38,50	—43,70	—69,30	—0,0014

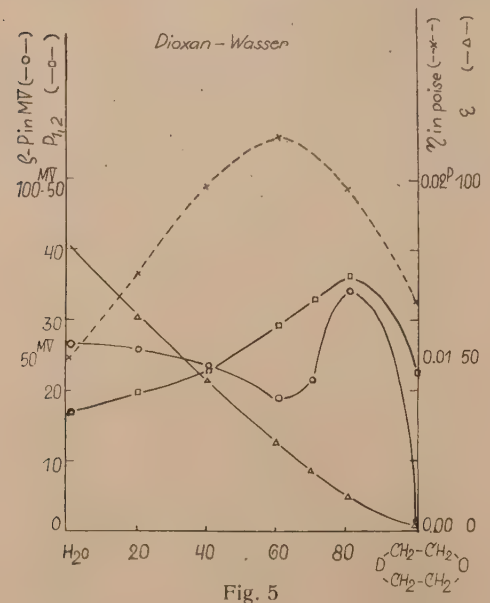


Fig. 5

Wenn also diese Regel für das System Glas/Dioxan-H_2O-Gemisch gültig wäre, so müßte man bei zunehmender Konzentration des Gemisches an Dioxan, also bei zunehmendem ε-Wert, abfallende ζ-Potentiale erwarten, und es müßte irgendwo im Konzentrationsbereich von Dioxan zwischen 80 ~ 100 Proz. eine Umladung des Glases stattfinden, da das Glas gewöhnlich eine Dielektrizitätskonstante von etwa 5 ~ 7 hat. In der Tat sieht man, wie aus Fig. 5 ersichtlich ist, mit zunehmender Dioxan-Konzentration einen solchen Verlauf der Veränderung des ζ-Potentials. Wenn aber diese Konzentration über 60 Proz. erhöht wird, so fängt das ζ-Potential an anzusteigen und schließlich bei weiterer Zunahme dieser Konzentration wieder abzusinken, so daß bei einer Konzentration von etwa 80 Proz. ein Maximum des ζ-Potentials erreicht ist.

Es ist sehr bemerkenswert, daß gerade bei der Konzentration, bei der das Maximum des ζ-Potentials eintritt, auch ein Maximum der Molekularpolarisation des Gemisches erreicht wird. Es

scheint also sichtlich zwischen dem ζ-Potential und der Molekularpolarisation ein enger Zusammenhang zu bestehen.

Wenn die plausible Annahme zugrunde gelegt wird, daß die Entstehung des ζ-Potentials an der Grenzfläche einer polaren festen Phase (wie des Glases) und einer organischen Flüssigkeit ihren Ursprung in der auf der Grenzfläche gebildeten Dipoldoppelschicht haben dürfte, indem nämlich die Dipole der organischen Flüssigkeit durch das elektrische Feld der Oberfläche der polaren festen Phase elektrostatisch angezogen werden und sich darauf orientiert lagern, so kann man natürlich erwarten, daß dabei die Polarität der Flüssigkeitsmolekeln eine ausschlaggebende Rolle spielen wird.

Das dürfte wohl die Ursache sein, auf welche die gefundene Übereinstimmung der Maxima der Molekularpolarisation und des ζ-Potentials zurückzuführen ist.

Der Verlauf der Änderung der Molekularpolarisation ist aber im großen und ganzen, wie die Ergebnisse zeigen, durchaus nicht dem des ζ-Potentials parallel.

Der eine der Autoren (Kanamaru) hat schon früher mit einem anderen Mitarbeiter beobachtet (9), daß bei Nitrozellulose zwischen der Lyophilität und dem ζ-Potential der Oberfläche in organischer Flüssigkeit eine viel vollständigere Symbasie besteht als zwischen der Lyophilität und der Polarisation der Flüssigkeit. Das läßt die Vermutung zu, daß die Molekularpolarisation der flüssigen Phase nicht der einzige das ζ-Potential bestimmende Faktor ist.

Während das ζ-Potential eine Grenzflächeneigenschaft ist, an der nicht nur die Eigenschaften der flüssigen Phase, sondern auch die der festen Phase beteiligt sind, ist die Molekularpolarisation nur eine Flüssigkeitseigenschaft, und zwar nur eine Eigenschaft unter vielen Flüssigkeitseigenschaften, durch die das ζ-Potential bestimmt wird (z. B. Polarität, molekulare Konstitution, Molekularvolumen oder molekulare Gestalt der polaren Flüssigkeitsmolekeln usw.).

Obwohl die Coehn'sche Regel durchaus nicht eine für jedes System allgemein gültige und theoretisch begründete Regel ist, so hat sie insofern ihre Bedeutung, daß sie bei der Betrachtung der dielektrischen Eigenschaften der Grenzfläche nicht nur die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit, sondern auch die der festen Phase berücksichtigt.

Zusammenfassend kann man sagen, daß an dem Zustandekommen des ζ-Potentials nicht nur die dielektrischen Eigenschaften der flüssigen Phase, wobei natürlich die Molekularpolarisation der Flüssigkeitsmolekeln eine ausschlaggebende Rolle spielt, sondern auch die der festen Phase beteiligt sind.

Zur weiteren Betrachtung der Beziehungen zwischen dem ζ-Potential und den Grenzflächeneigenschaften wird in den nachfolgenden Mitteilungen Ausführliches mitgeteilt werden.

Zusammenfassung.

1. Es wurden nach der Strömungspotential-Methode mittels eines Tetrodenelektrometers Versuche über das ζ-Potential eines Glases in Flüssigkeitsgemischen Dioxan—Wasser variierender Zusammensetzung unternommen.

2. Es gibt im allgemeinen keine vollständige Symbasie zwischen dem ζ-Potential und der Differenz der Dielektrizitätskonstanten der beiden begrenzenden Phasen.

3. Eine starke Abweichung von der Coehnschen Regel zeigt sich gerade bei einer Zusammensetzung des Gemisches, bei der die Molekularpolarisation des Flüssigkeitsgemisches ein Maximum zeigt.

Literatur.

1. A. Coehn, Wied. Ann. **64**, 217 (1893); Coehn und Raydt, Ann. Physik **30**, 777 (1909); vgl. Freundlich, Kapillarchemie, I (Leipzig 1930), 362.
2. D. R. Briggs, J. physic. Chem. **21**, 298 (1917); **22**, 256 (1918); A. Strickler und J. H. Matthews, J. Amer. chem. Soc. **44**, 1647 (1922).
3. W. M. Martin und R. A. Gortner, J. physic. Chem. **34**, 1509 (1930); F. Fairbrother und M. Balkin, J. chem. Soc. **1931**, 389; G. Jensen und R. A. Gortner, J. physic. Chem. **36**, 3138 (1932); T. Imai, Bull. of the Inst. of physic. and chemic. Research. **13**, 868 (1934).
4. W. Herz und E. Lorentz, Z. physik. Chem. Abt. A **140**, 406 (1929); L. Anschütz und W. Broeker, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2844 (1926); W. A. Roth und I. Meyer, Z. Elektrochem. **39**, 35 (1933); C. A. Kraus und R. A. Vingee, J. Amer. chem. Soc. **56**, 511 (1934); F. Havorka, R. A. Schaefer und D. Dreisbach, J. Amer. chem. Soc. **58**, 2264 (1936).
5. C. A. Kraus und R. M. Fuoss, J. Amer. chem. Soc. **55**, 21 (1933).
6. G. Åkerlöf und O. A. Short, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1241 (1936).
7. G. Scatchard und M. A. Benedict, J. Amer. chem. Soc. **58**, 837 (1936); W. F. Luder, P. B. Kraus, C. A. Kraus und R. M. Fuoss, J. Amer. chem. Soc. **58**, 255 (1936); H. S. Harned und J. O. Morrison, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1908 (1936); H. S. Harned und G. L. Kazanjian, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1912 (1936).
8. W. Herz und E. Lorentz, Z. physik. Chem. Abt. A **140**, 406 (1929).
9. K. Kanamaru und S. Ueno, Kolloid-Z. **79**, 77 (1937).

Untersuchungen über das elektrokinetische Potential, II.

Über das elektrokinetische Potential an den Grenzflächen Glas/Äthylalkohol—H_2O und Glas/Azeton—H_2O.

Von K. Kanamaru, T. Takada und K. Aikawa.

(Aus dem Laboratorium für Zellulosechemie der Technischen Hochschule zu Tokio.)

(Eingegangen am 3. März 1938.)

Einleitung.

In Fortsetzung der vorangehenden Arbeit (1) soll in dieser Arbeit über Ergebnisse von Messungen des ζ-Potentials des Glases gegenüber Flüssigkeitsgemischen von Äthylalkohol-H_2O und Azeton-H_2O variierender Zusammensetzung berichtet werden.

I. Anordnung zur Messung des Strömungspotentials und der spez. Leitfähigkeit.

Zu diesen Messungen dient die in der vorangehenden Mitteilung angegebene Anordnung (1).

II. Die angewandten Flüssigkeitsgemische.

1. Die Reinigung der Flüssigkeiten. Die angewandten Gemische bestanden aus Äthylalkohol-H_2O bzw. Azeton-H_2O. Zur Reinigung der Flüssigkeiten Äthylalkohol und Azeton wurden die im Handel befindlichen reinsten Präparate nach üblichen Verfahren gereinigt. So wurde Alkohol vom Sdp. 77,9° C/756 mm und Azeton vom Sdp. 56,0° C/758 mm erhalten. Das verwandte Wasser wurde nach der in der vorangehenden Mitteilung angegebenen Weise gereinigt.

Die Komponenten wurden immer sofort nach der Reinigung in der erforderlichen Zusammensetzung gemischt und für das Experiment benutzt.

2. Die Eigenschaften der Flüssigkeitsgemische.

a) Dielektrizitätskonstanten (D. K.). Als Werte der D. K. ε der Gemische Äthylalkohol-H_2O und Azeton-H_2O bei der Temperatur von 20° C wurden die von G. Åkerlöf (2) früher mitgeteilten Zahlen benutzt.

b) Spezifisches Gewicht. Die spez. Gewichte d der Gemische Alkohol-H_2O und Azeton-H_2O wurden nach gewöhnlichem Verfahren mittels eines Pyknometers bei 20° C gemessen.

c) Molekularpolarisation. Aus den so erhaltenen Werten für ε und d wurde die dielektrische Molekularpolarisation der Gemische gemäß dem bekannten Ansatz

$$P_{1,2} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{C_1 M_1 + C_2 M_2}{d} = C_1 P_1 + C_2 P_2$$

berechnet.

d) Koeffizienten der inneren Reibung. Die

Tabelle 1.

Äthylalkohol in Gewichtsprozenten	0	10	20	30
				Äthylalkohol—H_2O:
Dielektrizitätskonstante (ε)	80,37	74,60	68,66	62,63
Spezifisches Gewicht (d)	$0{,}9982_3$	$0{,}9828_3$	$0{,}9696_2$	—
Molekulare Polarisation ($P_{1,2}$)	17,39	19,18	20,26	22,62
Koeffizient der inneren Reibung (η)	$0{,}0100_5$	$0{,}0154_8$	$0{,}0216_8$	$0{,}0267_0$
				Azeton—H_2O:
Dielektrizitätskonstante (ε)	80,37	—	68,58	—
Spezifisches Gewicht (d)	$0{,}9982_3$	—	0,9719	—
Molekulare Polarisation ($P_{1,2}$)	17,39	19,41	20,60	22,68
Koeffizient der inneren Reibung (η)	$0{,}0100_5$	—	$0{,}0145_9$	—

40	50	60	70	80	90	100
56,49	50,38	44,67	39,14	33,89	29,03	25,00
$0{,}9360_5$	—	$0{,}9264_2$	—	$0{,}8441_3$	—	$0{,}7900_8$
24,14	26,69	29,96	33,52	38,12	43,39	51,80
$0{,}0286_7$	$0{,}0283_2$	$0{,}0264_2$	$0{,}0236_9$	$0{,}0199_8$	$0{,}0160_2$	$0{,}0122_1$
56,00	—	42,93	—	30,30	—	19,56
$0{,}9404_2$	—	0,8986	—	$0{,}8485_1$	—	0,7897
25,09	28,15	31,92	36,70	42,97	46,99	56,84
$0{,}0156_7$	—	$0{,}0119_5$	—	$0{,}00675_4$	—	$0{,}00329_3$

Koeffizienten der inneren Reibung der Gemische wurden mittels eines Ostwald'schen Viskosimeters bei 20° C gemessen, wobei Wasser als Eichflüssigkeit benutzt wurde.

Die so charakterisierten Eigenschaften der Flüssigkeitsgemische sind in der Tabelle I zusammengestellt.

III. Die Bestimmung des ζ-Potentials.

Diese Bestimmung wurde in der in der vorangehenden Mitteilung (I) dieser Versuchsreihe berichteten Weise ausgeführt. Die Errechnung des Wertes des ζ-Potentials aus den experimentellen Ergebnissen sei an einigen Beispielen erläutert:

A. Äthylalkohol — H_2O (60 : 40)
$\varepsilon = 44{,}67$; $\eta = 0{,}0236_9$; Poise $\varkappa_s = 1{,}32_5 \cdot 10^{-6}$ Mho.
Charakteristik der Röhre:

Gitterspannung (MV)	50
Galvanometerausschlag (mm)	32,5

Druck, P (cm Hg)	Ausschlag (mm)	Ström.-Pot. H (MV)	$\frac{H}{P}$ (MV/cm Hg)
2,54	19,6	30,2	11,8
2,53	19,2	29,9	11,7
2,51	18,0	28,0	11,2
2,92	21,3	33,0	11,0
2,88	20,4	31,4	10,3
2,84	19,1	29,5	11,3
3,57	26,0	40,2	11,3
3,54	25,0	38,8	11,0
3,52	24,3	37,6	11,7
3,87	27,8	43,0	11,1
3,84	27,9	43,2	11,3

Durchschnitt = **11,2**

$$\zeta = 8{,}476 \cdot 10^8 \cdot \frac{0{,}02642}{44{,}67} \cdot 11{,}2 \cdot 1{,}325 \cdot 10^{-6}$$

$= (-)\,74{,}4$ MV.

Äthylalkohol—Wasser (20 : 80)
$\varepsilon = 68{,}66$; $\eta = 0{,}0216_8$; Poise $\varkappa_s = 1{,}49_5 \cdot 10^{-5}$ Mho.
Charakteristik der Röhre:

Gitterspannung (MV)	50	100
Galvanometerausschlag (mm)	33,2	67,7

Druck, P (cm Hg)	Ausschlag (mm)	Ström.-Pot. H (MV)	$\frac{H}{P}$ (MV/cm Hg)
2,57	37,4	55,0	21,4
2,54	36,9	54,1	21,1
2,52	35,9	53,3	21,2
3,36	46,9	69,8	20,8
3,33	48,6	69,7	20,9
3,30	46,3	68,8	20,8
4,39	62,4	92,6	21,1
4,35	62,2	92,2	21,1
4,31	60,5	90.0	20,9

Durchschnitt = **21,0**

$$\zeta = 8{,}476 \cdot 10^8 \cdot \frac{0{,}0216}{68{,}66} \cdot 21{,}0 \cdot 1{,}495 \cdot 10^{-5}$$

$= (-)\,84{,}0$ MV.

B. Azeton—Wasser (0 : 100)
$\varepsilon = 80{,}37$; $\eta = 0{,}0100_5$; Poise $\varkappa_s = 1{,}89_4 \cdot 10^{-6}$ Mho.
Charakteristik der Röhre:

Gitterspannung (MV)	100	200	300
Galvanometerausschlag (mm)	53,0	110,2	171,2

[Druck, P (cm Hg)	Ausschlag (mm)	Ström.-Pot. H (MV)	$\frac{H}{P}$ (MV/cm Hg)
1,392	165,9	292	210
1,371	160,3	282	206
1,151	133,5	238	207
1,129	130,0	232	206
0,9668	111,5	203	210
0,9483	108,0	196	207
0,7690	86,1	160	208
0,7490	83,1	154	206

Durchschnitt = **208**

$$\zeta = 8{,}476 \cdot 10^8 \cdot \frac{0{,}01005}{80{,}37} \cdot 208 \cdot 1{,}894 \cdot 10^{-6}$$

$= (-)\,41{,}7$ MV.

Azeton—Wasser (60 : 40)
$\varepsilon = 42{,}93$; $\eta = 0{,}0119_5$; Poise $\varkappa_s = 9{,}20_4 \cdot 10^{-6}$ Mho.
Charakteristik der Röhre:

Gitterspannung (MV)	100	200	300
Galvanometerausschlag (mm)	45,6	96,6	153,2

Druck, P (cm Hg)	Ausschlag (mm)	Ström.-Pot. H (MV)	$\frac{H}{P}$ (MV/cm Hg)
1,435	114,0	231,0	160,9
1,416	114,7	232,5	164,1
1,248	98,3	202,0	161,8
1,233	96,8	200,0	162,2
1,137	88,0	182,2	160,2
1,112	86,6	179,5	161,4
0,9704	75,4	158,6	163,4
0,9608	74,4	156,0	162,0

Durchschnitt = **162,0**

$$\zeta = 8{,}476 \cdot 10^8 \cdot \frac{0{,}0119_5}{42{,}93} \cdot 162{,}0 \cdot 9{,}204 \cdot 10^{-7}$$

$= (-)\,35{,}2$ MV.

In dieser Weise wurde das ζ-Potential für verschiedene Gemische variierender Zusammensetzung gemessen.

Versuchsergebnisse.

Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle I und graphisch in Fig. 1 und 2 zusammengestellt.

Aus diesen Ergebnissen und der Tatsache, daß Glas gewöhnlich eine D. K. von etwa 5~7 hat, ist ersichtlich, daß die Coehn'sche Regel auch bei den obengenannten Systemen die Erklärung der Vorzeichen und der Größe der ζ-Potentiale nicht darzustellen vermag. Wenn diese Regel für das System Glas/Äthylalkohol-H_2O-Gemische gültig

Tabelle II.

Äthylalkohol—H_2O-Gemisch:

Äthylalkohol (Proz.)	5	10	20	40	60	80	100
Koeff. d. inn. Reibung, η (Poise)	$0{,}0127_4$	$0{,}0154_8$	$0{,}0216_8$	$0{,}0286_7$	$0{,}0264_2$	$0{,}0199_8$	$0{,}0122_1$
Spez. Leitfähigkeit, $\varkappa_s$ (Mho)	$6{,}91_5 \cdot 10$	$5{,}59_8 \cdot 10$	$1{,}49_5 \cdot 10^{-5}$	$1{,}56 \cdot 10^{-5}$	$1{,}32 \cdot 10^{-5}$	$6{,}91_5 \cdot 10^{-6}$	$3{,}58_1 \cdot 10^{-6}$
Dielektr. Konstante (ε)	77,49	74,60	68,66	56,49	44,67	33,89	25,00
Molekul. Polarisation ($P_{1,2}$)	—	19,18	20,26	24,14	29,96	38,13	51,80
Ström.-Pot. H/P (MV/cm Hg)	71,8	52,8	21,0	12,3	11,2	25,1	60,6
ζ-Potential (MV)	—69,2	—79,8	—84,0	—82,8	—74,4	—86,9	—89,8

Azeton—H_2O-Gemisch:

Azeton (Proz.)	0	20	40	60	80	100
Koeffizient der inneren Reibung, η (Poise)	$0{,}0100_5$	$0{,}0145_9$	$0{,}0156_7$	$0{,}0119_5$	$0{,}00675_4$	$0{,}0329_3$
Spezifische Leitfähigkeit (Mho)	$1{,}89_5 \cdot 10^{-6}$	$2{,}06_4 \cdot 10^{-6}$	$1{,}71_2 \cdot 10^{-6}$	$9{,}20_2 \cdot 10^{-7}$	$5{,}36_5 \cdot 10^{-7}$	$6{,}63_4 \cdot 10^{-9}$
Dielektr. Konstante ($\varkappa_s$)	80,37	68,58	56,00	42,93	30,33	19,56
Molekulare Polarisation, $P_{1,2}$	17,39	20,60	25,09	31,92	42,97	63,27
Ström.-Pot., H/P (MV/cm Hg)	208	102	120,5	162,0	378,0	5620
ζ-Potential, ζ (MV)	—41,7	—38,0	—48,9(?)	—35,2	—38,5	—53,2

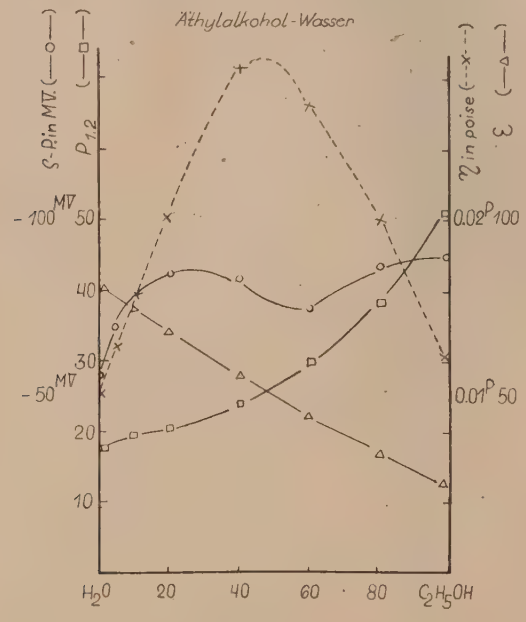


Fig. 1

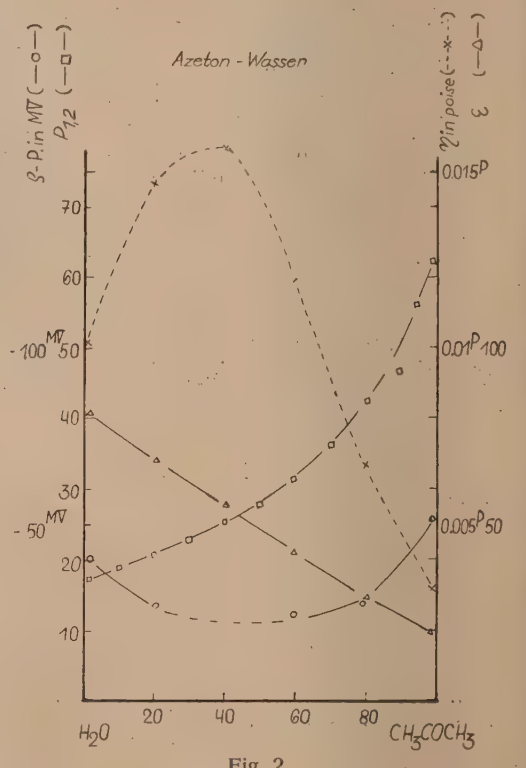


Fig. 2

wäre, so müßte man bei zunehmender Konzentration des Gemisches an Alkohol abfallende Potentiale erwarten. Das Gegenteil ist aber der Fall. Es nimmt nämlich das ζ-Potential mit zunehmender Alkohol-Konzentration eher zu.

Auch beim System Glas/Azeton-H_2O erhöht sich, völlig abweichend von dieser Regel, das ζ-Potential mit zunehmender Azetonkonzentration, wenn die Konzentration des Azetons 60 Proz. übersteigt, und zwar ist in 100proz. Azeton das ζ-Potential höher als in Wasser, obzwar die D. K. des Wassers viel höher als die des Azetons liegt. Nur bei kleiner Konzentration von Azeton fällt das ζ-Potential mit zunehmender Azetonkonzentration, also mit sinkender D. K. ab, wie man aus der Coehn'schen Regel erwarten kann.

Aus dem oben Erwähnten und dem, was die

Autoren in der vorangehenden Mitteilung (1) gesagt haben, ist ersichtlich, daß die Coehn'sche Regel durchaus nicht als eine in allen Fällen gültige Regel aufgefaßt werden darf für die Beziehung zwischen den Eigenschaften der Grenzflächenphasen und dem ζ-Potential, an der nicht nur z. B. die D. K. der beiden begrenzenden Phasen, sondern auch noch viele andere Faktoren beteiligt sind.

Wenn noch dazu z. B. die Molekularpolarisation der Flüssigkeitsgemische berücksichtigt wird, so kann man den Verlauf der Änderung des ζ-Potentials mit wechselnder Zusammensetzung noch besser erklären.

Sowohl beim System Glas/Äthylalkohol-H_2O wie auch beim System Glas/Azeton-H_2O zeigt sich der das ζ-Potential entscheidende Effekt der Molekularpolarisation sehr deutlich ganz genau so, wie die Autoren beim System Glas/Dioxan-Wasser in der vorangehenden Mitteilung beobachtet haben.

Wie die Autoren früher erwähnt haben (3), muß man annehmen, daß das Strömungspotential der polaren festen Phase (wie z. B. der Zellulose oder des Glases) in organischer Flüssigkeit seinen Ursprung in der auf der Grenzfläche gebildeten Dipoldoppelschicht hat und daß die Bildung einer solchen Dipoldoppelschicht nichts anderes als der Solvatationsvorgang ist, wobei die Dipole der organischen Flüssigkeit durch das elektrische Feld der Oberfläche der festen Phase elektrostatisch angezogen werden und sich darauf orientiert lagern.

Nach dieser Betrachtung ist nun zu erwarten, daß dabei die Polarität der Flüssigkeitsmolekeln eine ausschlaggebende Rolle spielen soll, so daß auch die Molekularpolarisation der Flüssigkeit auf das ζ-Potential einen entscheidenden Einfluß ausüben muß.

Mit Rücksicht darauf, daß sowohl der durch die Coehn'sche Regel gegebene Faktor $(D—D_g)$ wie auch die Molekularpolarisation $P_{1,2}$ jedes für sich seinen eigenen Einfluß auf das ζ-Potential ausübt, haben die Autoren den Versuch gemacht, den Zusammenhang zwischen den dielektrischen Eigenschaften D, D_g und $P_{1,2}$ der beiden begrenzenden Phasen und dem ζ-Potential an der Grenzfläche durch eine empirische Gleichung auszudrücken (siehe Tab. III). Trägt man $\log \zeta - \log (D—D_g)$ gegen $\log P_{1,2}$ auf, so erhält man, wie Fig. 3 zeigt, eine Gerade für alle Systeme bei variierender Zusammensetzung, mit Ausnahme der Beziehung beim System Glas/Dioxan—H_2O in der Nähe der Dioxankonzentration von 80 Proz.

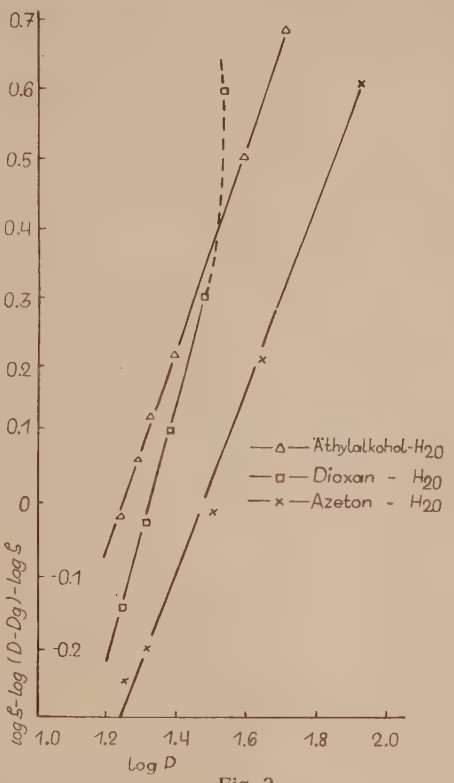


Fig. 3

So ergibt sich die Gleichung

$$\zeta = 10^m (D - D_g)\, P_{1,2}^n.$$

Berechnet man m und n nach der Methode der kleinsten Quadrate, so erhält man für

	m	n
Azeton—H_2O	—2,200	—1.5182
Äthylalkohol—H_2O . . .	—1,908	—1,5066
Dioxan—H_2O	—2,000	—1,535

Es ist von großem Interesse, daß die Werte m und n untereinander für alle Systeme beinahe gleich sind. Diese Tatsache dürfte möglicherweise darauf hinweisen, daß das ζ-Potential mit dem Dipolmoment der an der Bildung der Doppelschicht beteiligten polaren Molekeln in engem Zusammenhang steht. Für dieses Problem wird später in einer anderen Mitteilung eine theoretische Betrachtung gegeben werden.

Die durch das elektrische Feld der Oberfläche der polaren festen Phase elektrostatisch angezogene und an der Bildung der Dipoldoppelschicht beteiligten Molekeln müssen in der Hauptsache Dipole sein. Bei Gemischen von polaren und polaren oder auch polaren und nichtpolaren Flüssigkeiten muß der Einfluß der Asso-

ziation der Flüssigkeitsdipole untereinander oder miteinander berücksichtigt werden.

Beim Gemisch Dioxan—H_2O ist Dioxan ein typisch unpolares Molekül mit sehr kleinem Dipolmoment, während dagegen Wasser ein typisch stark polares Molekül mit sehr großer Assoziationstendenz besitzt. Daß Glas gegenüber Dioxan, wie unsere Ergebnisse zeigen, ein sehr kleines ζ-Potential zeigt, beruht vermutlich darauf, daß sich die unpolaren Dioxanmolekeln nicht direkt an der Bildung der Doppelschicht beteiligen können. Nach G. Åkerlöf und O. A. Short (4) fällt bei unendlicher Verdünnung der Wert der Molekularpolarisation des Wassers gemessen in Dioxan mit dem in anderen unpolaren Lösungsmitteln gut zusammen.

Tabelle III.

	ζ	D	$(D—D_g)$	$P_{1,2}$	log ζ	log $(D-D_g)$	log ζ— log $(D—D_g)$	log $P_{1,2}$
Äthylalkohol Proz.				Äthylalkohol—Wasser-Gemisch:				
5	69,2	77,49	70,49	17,50	1,8401	1,8482	—0,0081	1,2430
10	79,8	74,60	67,60	19,18	1,9020	1,8299	0,0721	1,2833
20	84,0	68,66	61,66	20,26	1,9243	1,7900	0,1343	1,3065
40	82,8	56,49	49,49	24,14	1,9180	1,6946	0,2234	1,3828
60	74,4	44,67	37,67	29,96	1,8716	1,5759	0,2957	1,4771
80	86,7	33,89	26,89	28,13	1,9380	1,4298	0,5082	1,5814
100	89,8	25,00	18,00	51,80	1,9533	1,2553	0,6980	1,7143
Azeton (Proz.)				Azeton—Wasser-Gemisch:				
0	41,7	80,37	73,37	17,39	1,6201	1,8655	—0,2454	1,2405
20	38,0	68,58	61,58	20,60	1,5798	1,7894	—0,2096	1,3139
40	48,9	56,00	49,00	25,09	—	—	—	—
60	35,2	42,93	35,93	31,92	1,5465	1,5555	—0,0090	1,5040
80	38,5	30,33	23,33	42,97	1,5855	1,3680	0,2175	1,6332
100	53,2	19,56	12,56	63,27	1,7259	1,0987	0,6272	1,8011
Dioxan (Proz.)				Dioxan—Wasser-Gemisch:				
0	53,1	80,37	73,37	17,39	1,7251	1,8655	—0,1409	1,2405
20	52,6	62,38	55,38	20,10	1,7210	1,7432	0,0222	1,3032
40	48,3	44,19	37,19	23,94	1,6839	1,5705	0,1134	1,3784
60	38,5	26,60	19,60	29,69	1,5855	1,2923	0,2932	1,4728
70	43,7	18,20	11,20	33,21	1,6450	1,0492	0,5913	1,5211
80	69,3	10,99	3,99	36,65	1,8407	0,6010	1,2397	1,5641
100	0,0014	2,101	—4,899	22,90	—	—	—	—

Daraus geht hervor, daß Dioxan nur als ein Verdünnungsmittel für die Wassermolekeln wirkt.

Wenn also dem Wasser, dessen Molekeln sich in einem unter Momentverkleinerung assoziierten Zustande befinden, Dioxan zugesetzt wird, wird das Assoziat des Wassers dissoziert werden, so daß es mit zunehmender Konzentration des Dioxans ein wachsendes Moment, also eine größer werdende Molekularpolarisation aufweisen wird. Je höher die Konzentration des Gemisches an polaren Molekeln mit dem eigenen hohen Dipolmoment ist, desto höher muß das ζ-Potential an der polaren Grenzfläche des Glases sein.

Bei zu hoher Konzentration des Dioxans, d. h. bei zu starker Verdünnung von Wasser muß sich natürlich die Zahl der an der Bildung der Dipoldoppelschicht aktuell teilnehmenden Dipolmolekeln (H_2O) stark vermindern, so daß die Polarität der Flüssigkeit und damit auch das ζ-Potential, anfängt zu sinken, nachdem bei einer bestimmten Zusammensetzung des Gemisches beide ein Maximum gezeigt haben.

Für weitere Faktoren, insbesondere die verschiedenen Eigenschaften der flüssigen Phase, die auf das Grenzflächenpotential Einfluß ausüben, wird in einer nachfolgenden Mitteilung eine theoretische Betrachtung gegeben werden.

Zusammenfassung.

1. In Fortsetzung der vorangehenden Arbeit wurden die ζ-Potentiale des Glases gegenüber den Flüssigkeitsgemischen Äthylalkohol—H_2O und Azeton—H_2O variierender Zusammensetzung untersucht.

2. Auch bei diesen Systemen gibt es keine vollständige Regelmäßigkeit nach der Coehnschen Regel zwischen dem ζ-Potential und der Differenz der Dielektrizitätskonstante der beiden begrenzenden Phasen.

3. Auch bei diesen Systemen zeigt sich, wie beim System Glas/Dioxan—H_2O, der das ζ-Potential entscheidende Effekt der Molekularpolarisation sehr deutlich.

4. Der Zusammenhang zwischen den dielektrischen Eigenschaften D (Dielektrizitätskonstante des Flüssigkeitsgemisches), D_g (Dielektrizitätskonstante des Glases) und $P_{1,2}$ (Molekularpolarisation des Gemisches) und dem ζ-Potential wird durch die empirische Gleichung

$$= 10^m (D - D_g)\, P_{1,2}^n$$

gut ausgedrückt, worin die Konstanten m und n untereinander für alle Systeme beinahe gleich sind.

Literatur.

1. K. Kanamaru, T. Takada und K. Aikawa, Kolloid-Z. **83**, 288 (1938).
2. G. Åkerlöf, J. Amer. chem. Soc. **54**, 4125 (1932).
3. K. Kanamaru und S. Ueno, Kolloid-Z. **79**, 77 (1937).
4. G. Akerlöf und O. A. Short, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1241 (1936).

Über Kapillarsysteme, XIX/8.

Die Permeabilität kohärenter und kompakter Materie für gasförmige und gelöste Stoffe. [Experimenteller Teil. Fortsetzung und Schluß*).]

Von Erich Manegold. (Eingegangen am 19. August 1937.)

(Aus dem Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule, Dresden.)

2. Flüssige Phasengrenzschichten. Die Auflösungsgeschwindigkeit fester Stoffe ist nach Noyes und Whitney proportional dem Ungesättigtkeitsgrad der umgebenden Lösung. Bezeichnet man die Sättigungskonzentration der Lösung mit c_e^0 und die zur Zeit t herrschende Konzentration mit c_a, so kann man sich vorstellen, daß die feste Substanz mit einer ruhenden Flüssigkeitsschicht von der Dicke d cm umgeben ist, an deren Grenzfläche „Fest—Flüssig" stets die konstante Sättigungskonzentration c_e^0 herrscht, während die Konzentration an der Abreißfläche der Schicht mit derjenigen der durchrührten Lösung c_a identisch ist. Die Auflösungsgeschwindigkeit ist dann nichts anderes als die Geschwindigkeit, mit der der gelöste Stoff diese ruhende Flüssigkeitsschicht durchwandert.

Im stationären Zustand gilt die Gleichung:

$$+\frac{dS}{dt} = +\frac{v_a\, dc_a}{dt} = \delta^* F (c_e^0 - c_a).$$

v_a = Volumen der Lösung in ccm; F = Lösungsfläche des festen Stoffes in qcm; δ^* = Permeabilität (cm/sec) der Flüssigkeitsschicht für den gelösten Stoff.

Die Integration liefert:

$$\delta^* = \frac{v_a}{F \cdot t \cdot 0{,}4343} \log \frac{c_e^0}{(c_e^0 - c_a)}.$$

Verändert man bei konstant gehaltener Temperatur die Umdrehungszahl (u/min) des Rührers, der in 1 cm Abstand über den festen Stoff hinwegstreicht, so verhalten sich nach Brunner[70]) die Permeabilitäten wie:

$$\delta_1^* : \delta_2^* = u_1^{2/3} : u_2^{2/3}.$$

demgemäß müssen sich die Schichtdicken umgekehrt verhalten:

$$d_1 : d_2 = u_2^{2/3} : u_1^{2/3}.$$

Die von Brunner benutzten Auflösungskonstanten A_r beziehen sich auf eine Fläche von 20 qcm, auf eine Umdrehungszahl $u = 150$ und auf 1 Minute.

Zwischen der Permeabilität und der Auflösungskonstanten besteht die Umrechnungsgleichung:

$$\delta^* = A_r \cdot 1{,}92 \cdot 10^{-3} \text{ bei } 20^0.$$

Wir führen folgende Resultate Brunner's an.

Tabelle LXI.

Reaktion	Permeabilität	k^*	d cm
Magnesia in Benzoesäure	$\delta^* = 2{,}98 \cdot 10^{-3}$	$0{,}868 \cdot 10^{-5}$	$2{,}9 \cdot 10^{-3}$
„ Essigsäure	3,9	1,100	2,8
„ $HCl + MgCl_2$	15,5	7,75	5,0
Marmor in $HCl + MgCl_2$	21,1	7,75	3,7

Unter der Annahme, daß die Diffusionsgeschwindigkeit des gelösten Stoffes in der ruhenden Flüssigkeitsschicht dieselbe ist wie bei freier Diffusion, berechnet Brunner die Schichtdicken (bei $u = 150$) nach folgender Gleichung:

$$d = \frac{k^*}{\delta^*}.$$

*) Der erste Teil findet sich: Kolloid-Z. **82**, 269 (1938); der zweite Teil findet sich: Kolloid-Z. **83**, 146 (1938).

[70]) E. Brunner, Z. physik. Chem. **47**, 57 (1904). „Die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen."

Die berechneten Werte liegen zwischen 0,0018 bis 0,0052 cm.

Ob die Gasentwicklung trotz des Rührens noch Einfluß hat, wurde nicht sichergestellt, jedenfalls soll der Einfluß nicht groß sein.

Die Lösungsfläche unterscheidet sich erst bei sehr großen Unebenheiten von der geometrischen Oberfläche.

Entsprechend der Abnahme des Viskositätskoeffizienten nimmt auch die Schichtdicke mit wachsender Temperatur ab.

3. Flüssig—gasförmige Phasengrenzschichten. Die Lösungs- bzw. Verdampfungsgeschwindigkeit gasförmiger Stoffe.

a) Mit den Prinzipien der Gasabsorption durch Flüssigkeiten beschäftigen sich Lewis und Whitman[71]).

Die Verfasser schreiben:

„Es wird jetzt allgemein anerkannt, daß bei der Berührung einer Flüssigkeit mit einem Gas auf der Gasseite der Phasengrenzfläche eine Gasschicht existiert, in der die Konvektionsströmung klein ist verglichen mit der darüberliegenden Hauptmenge des Gases, und daß in ähnlicher Weise auch auf der Flüssigkeitsseite der Phasengrenzfläche eine Flüssigkeitsschicht vorliegt, die praktisch frei von Konvektionsströmung ist. Diese Erscheinung wird häufig unter der Annahme der Existenz eines stationären Gas- bzw. Flüssigkeitsfilms beiderseits der Phasengrenzfläche beschrieben. Man darf aber nicht aus dieser Bezeichnung schließen, daß zwischen dem stationären Gas- bzw. Flüssigkeitsfilm und der Hauptmenge des Gases bzw. der Flüssigkeit eine scharfe Grenzfläche vorliegt (deshalb ist die Bezeichnung „Grenzschicht" statt „Film" wohl zweckmäßiger). Wird ein absolut reines Gas absorbiert, so ist der Diffusionswiderstand der Gasschicht Null. Dieses Problem kommt praktisch aber sehr selten vor, denn schon sehr kleine Beträge eines inerten Gases, das sich über der Flüssigkeitsoberfläche anreichert, reichen aus, um einen wirksamen Gasfilm zu erzeugen."

Über die Existenz einer derartigen gasförmigen Grenzschicht ist vielfach diskutiert worden. Es handelt sich hier natürlich nicht um einen aus den Molekülen des inerten Gases gebildeten Adsorptionsfilm, sondern man kann ihn am zweckmäßigsten mit einem „gasförmigen Filterkuchen" vergleichen der sich bei der Absorption des absorbierbaren Gases auf die Flüssigkeitsoberfläche legt. Wir werden am Schluß dieser Arbeit auf den Mechanismus dieses Vorganges noch einmal zurückkommen.

In einem bewegten reinen Gas kann natürlich ebenfalls eine ruhigere Grenzschicht auftreten, aber sie besitzt aus aerostatischen Gründen überall eine gleichmäßige Konzentration.

[71]) W. K. Lewis und W. G. Whitman, Ind. Engng. Chem. **16**, 1215 (1924). „Principles of Gas Absorption."

Die Auflösungsgeschwindigkeit eines Gases wird nun im allgemeinen durch die Geschwindigkeit bestimmt, mit der die Gasmoleküle durch die Phasengrenzschicht permeieren, da die gegebenenfalls sich anschließenden chemischen Reaktionen in der Regel wesentlich schneller verlaufen.

Die Fig. 7 dient zur Veranschaulichung des Vorganges und zur Festlegung der Symbole.

Hinsichtlich der Berechnung der Permeabilität folgen wir grundsätzlich den Überlegungen von Lewis und Whitman, wenn auch die Darstellungsform eine ganz verschiedene ist.

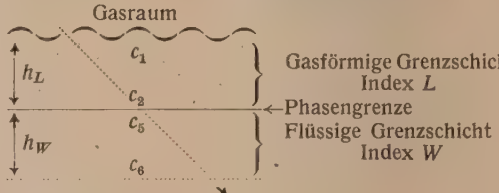


Fig. 7

(Die fehlenden Konzentrationen c_3 und c_4 reservieren wir für spätere Betrachtungen an einer „dreifachen Schicht", wobei sich die neu hinzukommende Schicht zwischen die beiden hier betrachteten Schichten schiebt.)

Drücken wir die Lösungsgeschwindigkeit durch die Permeationsdichte φ in g/qcm sec aus, so gilt für den stationären Zustand:

$$\varphi = \delta^*_{L_i}(c_1 - c_2), = \frac{S}{F\,t}\ \text{g/qcm sec.}$$

$$= \delta^*_{W_i}(c_5 - c_6) \quad ,, \quad ,,$$

Der Index i soll andeuten, daß hier stets die inneren Permeabilitäten zu benutzen sind.

Verläuft die Auflösung isotherm und gilt für alle Lösungsgleichgewichte das Henry'sche Verteilungsgesetz, so wird man annehmen können, daß in unmittelbarer Nachbarschaft der Phasengrenzfläche ein stationäres Verteilungsgleichgewicht besteht, das ebenso wie die statischen Gleichgewichte durch denselben Verteilungskoeffizienten beherrscht wird.

$c_5 = \tau c_2$ bezieht sich auf das stationäre Gleichgewicht beiderseits der Phasengrenze; $c_W = \tau c_L$ bezieht sich auf ein beliebiges statisches Gleichgewicht.

Die Kombination mit den beiden vorhergehenden Gleichungen liefert dann ohne weiteres:

$$\frac{(\delta^*_W\,\delta_L{}^*)_i}{(\delta^*{}_L + \delta^*{}_W)_i}(\tau c_1 - c_6),$$

worin der Quotient

$$\frac{(\delta^*{}_W\,\delta^*{}_L)_i}{(\delta^*{}_L + \delta^*{}_W)_i} = 1$$

die totale Permeabilität der beiden Grenzschichten für das betreffende Gas bezeichnet, deren partielle innere Permeabilitäten durch $(\delta_L)_i$ bzw. $(\delta_W)_i$ definiert sind. In vielen Fällen ist es jedoch anschaulicher, nicht mit den partiellen Permeabilitäten, sondern mit den partiellen Widerständen $(1/\delta_L)_i$ bzw. $(1/\delta_W)_i$ zu rechnen. Durch entsprechende Umformung erhalten wir leicht:

$$\frac{1}{\varphi}(\tau c_1 - c_6) = \left(\frac{1}{\delta^*_L}\right)_i + \left(\frac{1}{\delta^*_W}\right)_i \quad \text{oder}$$

$$\frac{1}{\varphi}\left(\frac{c_1}{c_L} - \frac{c_6}{c_W}\right) = \frac{1}{c_W(\delta^*_W)_i} + \frac{1}{c_L(\delta^*_L)_i}.$$

c_W kennzeichnet hier die Sättigungskonzentration des Gases bei einer beliebigen Gaskonzentration c_L. (Für den Anfang des stationären Lösungsvorganges, wo $c_6 = 0$ und $c_1 = c_L$ ist, gilt:

$$\frac{1}{\varphi_0} = \frac{1}{c_W(\delta^*_W)_i} + \frac{1}{c_L(\delta_L{}^*)_i}.$$

Will man mit dem Diffusionskoeffizienten rechnen, so ist für $(\delta^*)_i$ der zugehörige Quotient k^*/h einzusetzen.)

Mit Hilfe der allgemeinen Gleichung für den Permeationswiderstand lassen sich nun folgende 3 Spezialfälle unterscheiden:

α) Das Gas ist sehr löslich (Beispiel HCl im Wasser). Der Partialdruck der HCl in Luft möge bei 30° 0,1 Atm. betragen. Die Konzentration in der Luft hat dann den Wert $c_L = 1{,}5 \cdot 10^{-4}$ g/ccm und die zugehörige wässerige Gleichgewichtslösung hat die Sättigungskonzentration $c_W = 0{,}39$ g/ccm. Für den Verteilungskoeffizienten resultiert demgemäß $\tau = 2600$. Setzt man $(\delta_W{}^*)_i = (\delta_L{}^*)_i$, so ist

$$\left(\frac{1}{\delta_W{}^*}\right)_i \ll \frac{\tau}{(\delta_L{}^*)_i}.$$

Der Hauptwiderstand liegt also bei der Aufnahme eines leichtlöslichen Gases längs der gasförmigen Grenzschicht. Für die Permeationsdichte gilt demnach in guter Näherung:

$$\varphi = (\delta_L{}^*)_i (c_1 - c_6/2600)$$
$$= (\delta_L{}^*)_i \cdot c_1, \quad = \frac{k_L{}^*}{h_L} c_1.$$

Man kann verstehen, daß in allen Fällen, wo mit einer kleinen Gaskonzentration eine hohe Flüssigkeitskonzentration — infolge großer Affinität des Gases zum Solvens — verbunden ist, das treibende Konzentrationsgefälle in der Gasschicht wesentlich kleiner ist als in der Flüssigkeitsschicht, zumal durch die hohe Lösungswärme sicherlich starke Konvektionsströme in der Flüssigkeitsoberfläche hervorgerufen werden, die die Dicke der flüssigen Grenzschicht stark herabsetzen.

(NB. Die HCl-Lösungen folgen nicht dem Henry'schen Gesetz. Jedem Gasdruck entspricht bei konstanter Temperatur ein anderer Verteilungskoeffizient, z. B.:

HCl-Lösung	$c_W = 0{,}418$ g/ccm	$\tau = 6{,}45 \cdot 10^2$
	0,374	$4{,}24 \cdot 10^3$
	0,182	$3{,}98 \cdot 10^5$
	0,0126	$2{,}17 \cdot 10^9$

Sinkt die Konzentration in der Gasschicht von: $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ auf $4{,}5 \cdot 10^{-7}$ g/ccm, so beträgt die Oberflächenkonzentration des Wassers 0,182 g/ccm und diese sinkt längs einer dünnen Schicht auf den Wert 0. Sinkt die Gaskonzentration von $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ auf $5{,}8 \cdot 10^{-12}$, so beträgt die Oberflächenkonzentration des Wassers 0,0128 g/ccm.)

β) Das Gas ist sehr wenig löslich (Beispiel: O_2 im Wasser). Bei einem Partialdruck von 0,1 Atm. sind bei 30° in 1 ccm der Luft $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ g enthalten, die damit korrespondierende gesättigte wässerige Lösung enthält $3{,}6 \cdot 10^{-6}$ g/ccm. Der Verteilungskoeffizient hat also die Größe $\tau = 2{,}7 \cdot 10^{-2}$. Setzt man — der Anschaulichkeit wegen — wieder $(\delta_W{}^*)_i = (\delta_L{}^*)_i$, so ist jetzt

$$\frac{1}{(\delta_W{}^*)_i} \gg \frac{\tau}{(\delta_L{}^*)_i},$$

d. h. der größte Teil des Widerstandes liegt jetzt längs der flüssigen Grenzschicht. Die Permeationsdichte läßt sich ausdrücken durch die Gleichung:

$$\varphi = (\delta_W{}^*)_i (\tau c_1 - c_6) \quad \text{oder} \quad \varphi = (\delta_W{}^*)_i (\tau c_1),$$

wenn c_6 verschwindend klein gehalten wird.

Die Permeationsdichte eines schwer löslichen Gases, das zu dem Solvens nur eine geringe Affinität besitzt, ist klein, weil das Konzentrationsgefälle längs der Flüssigkeitsschicht nur klein sein kann. Dem genügt auch ein kleines Konzentrationsgefälle im Gasraum.

γ) Das Gas besitzt eine mittlere Löslichkeit. Jetzt müssen die Widerstände beider Grenzschichten berücksichtigt werden. Für die Permeationsdichte gilt die Gleichung:

$$\varphi = \frac{(\delta_W{}^* \delta_L{}^*)_i}{(\delta_L{}^* + \delta_W{}^*)_i}(\tau c_1 - c_6), \quad \frac{\frac{k_W{}^* k_L{}^*}{h_W h_L}}{\frac{k_L{}^*}{h_L} + \tau \cdot \frac{k_W{}^*}{h_W}} (\tau c_1 - c_6)$$

$$= \frac{k_W{}^* k_L{}^*}{k_L{}^* h_W + \tau \cdot k_W{}^* h_L}(\tau c_1 - c_6)$$

$$= A(\tau c_1 - c_6).$$

Die meisten technischen Auflösungsvorgänge lassen sich einem dieser drei einfachen Fälle zuordnen.

Daraus ergeben sich folgende Konsequenzen: Will man sehr lösliche Gase in einer Flüssigkeit auflösen, so muß man den Hauptwiderstand (d. h. den der Gasschicht) sehr klein machen. Das geschieht dadurch, daß man entweder die Flüssigkeit in dem Gas zerstäubt oder das Gas in einem lebhaften Strom über die Flüssigkeitsoberfläche hinwegströmen läßt. Durch beide Vorgänge wird der Ausbildung einer stationären Gasschicht entgegengewirkt.

Bei sehr schwerlöslichen Gasen liegt der Hauptwiderstand in der flüssigen Grenzschicht. Man verkleinert ihn, wenn man das Gas in Form von Blasen durch das Solvens perlen läßt.

δ) Über die Dicke der flüssigen Grenzschicht lassen sich folgende Angaben machen:

Nimmt man an, daß in der Grenzschicht dieselben Diffusionsbedingungen vorliegen wie bei freier Diffusion — was sicher nur eine Annäherung ist — so berechnet sich die Dicke nach der schon früher benutzten Gleichung:

$$h_W = \frac{k^*}{(\delta_W^*)_i}.$$

Adeney und Becker[72]) untersuchen die Auflösung von O_2, N_2 und Luft, indem sie Gasblasen in einem wassergefüllten Rohr emporsteigen lassen. Für O_2-Blasen von 15 cm Länge und 20,5 qcm Oberfläche fanden sie:

$$h_W = \frac{1{,}86 \cdot 10^{-5}}{1{,}67 \cdot 10^{-2}} = 0{,}0011 \text{ cm}.$$

Eine dreimal größere Blase lieferte:

$$h_W = 0{,}0016 \text{ cm}.$$

Mit wachsender Temperatur steigt die Permeabilität entsprechend der abnehmenden Viskosität an.

Ledig und Weaver[73]) finden bei Verwendung von CO_2-Blasen und Wasser:

$$h_W = 0{,}0008 \text{ cm}.$$

Aus der Permeabilität der Luft durch ruhendes reines bzw. ruhendes Salzwasser (15°) berechnet sich die Dicke zu:

$$h_W = 0{,}17 \text{ cm bzw. } 0{,}13 \text{ cm}.$$

Sie ist also etwa 100mal größer als bei den bewegten Gasblasen.

[72]) W. E. Adeney und H. G. Becker, Philos. Mag. **38**, 317 (1919); **39**, 385 (1920). „The Determination of the Rate of Solution of Atmospheric Nitrogen and Oxygen by water." H. G. Becker, Philos. Mag. **45**, 581 (1923). „A simple Form of Apparatus for observing the Rate of Reaction between Gases and Liquides."

[73]) Ledig und Weaver, J. Amer. chem. Soc. **46**, 650 (1924).

Davis und Crandall[74]) messen an wässerigen Suspensionen unter dem Mikroskop den Abstand von der Flüssigkeitsoberfläche, bei dem zuerst eine Bewegung der suspendierten Partikel festgestellt wird. Sie finden:

$$h_W = 0{,}04 \text{ cm}.$$

Der Einfluß des Rührens auf die Schichtdicke ergibt sich aus den nebenstehenden Daten (Zimmertemperatur).

Tabelle LXII.

Drehzahl p.Min.	Verfasser	Gas	h_W cm
0	Adeney + Becker	O_2, N_2	0,17
60	Davis	O_2	0,02
150	Becker	O_2, N_2	0,013
150	Brunner		0,0018—0,0052
250	Bohr	CO_2	0,009
1000	Becker	$O_2 \cdot N_2$	0,0045

Nach Becker wächst die Lösungsgeschwindigkeit mit der 0,8 Potenz, nach Brunner mit der 0,66 Potenz der Drehzahl.

b) Davis und Crandall messen die Geschwindigkeit, mit der indifferente bzw. chemisch reagierende Gase von Flüssigkeiten absorbiert werden.

Beim Durchtritt des Gases durch den stationären Film muß man 2 Phasen unterscheiden:

a) den instationären Vorgang,

b) den stationären Vorgang.

Für die Durchführung der Messungen und für die Auswertung der Resultate ist es wichtig zu wissen, innerhalb welcher Zeit der instationäre Durchtritt beendet ist und der stationäre Durchtritt einsetzt.

(NB. Das Volumen des Solvens wird stets so groß gewählt, daß die Konzentration des gelösten Stoffes während der Absorption als verschwindend klein betrachtet werden kann.)

Zur Bestimmung dieser Zeit benutzen die Verfasser die bekannte Diffusionsgleichung für die instationäre Diffusion in einer endlichen Flüssigkeitssäule von der Höhe d cm und der konstanten Anfangskonzentration $c_0 = 0{,}0012$ mol. Unter Verwendung des freien Diffusionskoeffizienten des O_2 in Wasser ergeben sich für die Zeit, innerhalb welcher die mittlere Konzentration des O_2 im Film den Wert $c_0/2$ annimmt, folgende Werte:

Schichtdicke $d = 0{,}02$ cm; Zeit = 5 sec,
0,0045 cm; 0,5 sec.

[74]) H. S. Davis und G. S. Crandall, J. Amer. chem. Soc. **52**, 3757 (1930). „The Role of the Liquid Stationary Film in Batch Absorption of Gases."

Die von Davis und Crandall benutzte Apparatur gestattet Absorptionsmessungen bei Atmosphären- und Unterdruck. Die Absorption wurde manometrisch verfolgt. Das Solvens konnte mit verschiedenen Drehzahlen (u/min) durchrührt werden.

Gesamtvolumen $v_0 = 340{,}4$ ccm; Solvensvolumen $v_a = 30$—100 ccm; Oberfläche $= 17$ qcm.

Für Mikroversuche 1—3 ccm; Oberfläche $= 1{,}41$ qcm; Temperatur 25° C.

Die von den Verfassern benutzte Konstante k_L ist mit der inneren Permeabilität durch folgende Gleichung verbunden:

$$(\delta^*)_i = 10^3\, k_L.$$

Aus der großen Zahl der Versuche greifen wir nur folgende heraus.

Tabelle LXIII.

Solvens	Gas	Umdrehungszahl u/min	Konzentration c_e^0 Mol/ccm	Innere Permeabilität $[\delta^*]i$	k^*	$d = \frac{k^*}{(\delta^*)_i}$ cm
100 ccm H_2O . .	O_2	400	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$	$2{,}2 \cdot 10^{-3}$	$1{,}86 \cdot 10^{-5}$ (16°)	$8{,}5 \cdot 10^{-3}$
100 ccm H_2O . .	CO_2	400	32,0	2,9	1,78 (20,4°)	$6{,}1 \cdot 10^{-3}$

Bei der Absorption von Gasen, die mit der Flüssigkeit chemisch reagieren, wird die Lösungsgeschwindigkeit sehr groß, weil das Gas jetzt nicht mehr eine ruhende Flüssigkeitsschicht zu durchwandern braucht, um in der unter ihr liegenden Flüssigkeit zu verschwinden, sondern es trifft schon in der Flüssigkeitsoberfläche oder in der ruhenden Schicht genügend Reaktionspartner, die seine Konzentration auf 0 herabsetzen. Man mißt also hier kaum noch eine Permeabilität, sondern eine Reaktionsgeschwindigkeit. Der Ausbildung eines Konzentrationsgradienten in einer ruhenden Schicht wirkt stets die starke Wärmebildung der Reaktion und die dadurch hervorgerufene Konvektionsströmung entgegen. Damit steht in Übereinstimmung, daß bei derartigen Vorgängen die Auflösungsgeschwindigkeit durch Änderung der Rührgeschwindigkeit nicht beeinflußt wird, z. B. die Auflösung von Äthylen oder Propylen durch konz. H_2SO_4.

c) Die experimentellen Grundlagen der Langmuir'schen[75]) Betrachtungen sind folgende:

Über eine Lösung von Äther in Wasser ($c_e^0 = 0{,}055$ g Äther/g Lösung!) wird ein Luftstrom mit bestimmter Geschwindigkeit geblasen und das Gewicht der Lösung in Intervallen von 5 Minuten festgestellt.

Es zeigte sich dabei, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit des Äthers mit wachsender Zeit abnimmt, während die des Wassers konstant bleibt.

Man kann deshalb aus der Gewichtsabnahme der Lösung durch Subtraktion der verdampften Wassermenge die verdampfte Äthermenge berechnen.

Stellt man die gelöste Äthermenge S in Abhängigkeit von der Zeit (t) graphisch dar, so erkennt man, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit des Äthers $-dS/dt$ der vorhandenen Äthermenge proportional ist.

(NB. Der Grund, weshalb man hier nicht mit „Konzentrationen", sondern mit „Gewichtsmengen" operiert, ergibt sich aus der Versuchsanordnung, bei der sich das Volumen dauernd infolge der Wasserverdampfung ändert.)

Es gilt also folgender Ansatz:

$$-\frac{dS}{dt} = i \cdot S,$$

worin i eine Konstante bedeutet.

Ihr Zahlenwert ergibt sich aus der Gleichung:

$$i = \frac{1}{t\,0{,}4343} \log \frac{S_0}{S}.$$

Die Permeationsdichte φ des Äthers in g/qcm sec ist definiert durch den Ausdruck:

$$\varphi = -\frac{dS}{F dt}$$

$$\varphi = \frac{iS}{F}.$$

Um bei allen Versuchen die Permeationsdichte unter vergleichbaren Bedingungen angeben zu können, wird die anfängliche Permeationsdichte φ_0 bei der Konzentration $c_e^0 = 0{,}055$ g/g berechnet.

$$\varphi_0 = \frac{0{,}055\, iG}{F}.$$

G = Gewicht der Lösung bei Beginn des Versuches.

Der anfängliche Permeationswiderstand $1/\varphi_0$ läßt sich nun aus 3 Teilwiderständen zusammensetzen:

$$1/\varphi_0 = 1/\varphi_L + 1/\varphi_F + 1/\varphi_W.$$

Hierin bezeichnet φ_L die Permeationsdichte des Ätherdampfes in g/qcm sec durch die h_L cm

[75]) I. Langmuir und D. B. Langmuir, J. physic. Chem. 31, 1721 (1927).

dicke Luftschicht, die über dem Wasser bzw. dem Film ruht und deren Dicke mit wachsender Luftgeschwindigkeit abnimmt.

φ_F kennzeichnet die Permeationsdichte des Ätherdampfes in demselben Maß durch den h_F cm dicken Oberflächenfilm (der vielleicht noch in 2 Teile zerlegt werden kann, von denen der eine auf den Durchtritt durch die polaren Enden der Moleküle, der andere auf den durch die apolaren Enden Bezug nimmt).

φ_W repräsentiert die Permeationsdichte durch eine ruhende Wasserschicht von der Dicke h_W unterhalb des Films.

Es besteht nun die Aufgabe, diese verschiedenen Permeationsdichten des Ätherdampfes durch seinen Diffusionskoeffizienten in dem betreffenden Medium und die treibende Konzentrationsdifferenz auszudrücken (wir nehmen dabei von vornherein an, daß die innere Permeabilität $(\delta^*)_i$ mit der Diffusionsgeschwindigkeit $\frac{k^*}{h}$ identisch ist, um die Häufung der Indizes zu vermeiden).

Zur Festlegung der Symbole für die verschiedenen Größen dient die Fig. 8.

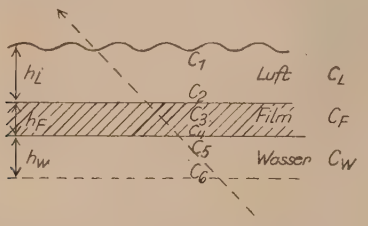


Fig. 8

Es gelten dann die Beziehungen:

$$\varphi_0 = k_L^* \ (c_2 - c_1)/h_L$$
$$k_F^* \ (c_4 - c_3)/h_F$$
$$k_W^* \ (c_6 - c_5)/h_W$$

Macht man nun die Annahme, daß der Verteilungskoeffizient des Äthers für die benachbarten Schichten derselbe ist wie der Quotient der Konzentrationen beiderseits der Phasengrenzen, so kann man schreiben:

$$c_2/c_3 = c_L/c_F \text{ und } c_4/c_5 = c_F/c_W.$$

Substituiert man diese Gleichungen in die 3 vorhergehenden, so resultiert:

$$\frac{1}{\varphi_0}\left(\frac{c_6}{c_W} - \frac{c_1}{c_L}\right) = \frac{h_L}{c_L k_L^*} + \frac{h_F}{c_F k_F^*} + \frac{h_W}{c_W k_W^*}.$$

Für eine gesättigte Lösung wird $c_6 = c_W = c_e^0 = 0{,}055$ und $c_1 = 0$ gesetzt. Man erhält also schließlich:

$$\frac{1}{\varphi_0} = \frac{h_L}{c_L k_L^*} + \frac{h_F}{c_F k_F^*} + \frac{h_W}{c_e^0 k_W^*}.$$

Die Diskussion dieser Gleichung muß nun von folgenden experimentellen Tatsachen ausgehen:

Wenn kein Film vorhanden ist, so ist offenbar $1/\varphi_F = 0$. Wegen der starken Konvektionsströmung auf der Oberfläche der Lösung während der Ätherverdampfung wird sich keine ruhende Wasserschicht unter der Oberfläche ausbilden — entzündet man die Ätherdämpfe, so brennt die Oberfläche bis zur Erschöpfung der Lösung. Es wird also auch der Widerstand $1/\varphi_W$ sehr klein sein. Somit kann man den gesamten Widerstand der unbedeckten Ätherlösung auf das Konto der ruhenden Luftschicht setzen:

$$1/\varphi_0 = 1/\varphi_L$$
(Ätherlösung ohne Film).

Bedeckt man nun die Lösung mit einem Film, so wird sich dadurch der Widerstand der Luftschicht wenig ändern. Durch Subtraktion des experimentell bestimmten Widerstandes der Luftschicht von dem Gesamtwiderstand der mit einem Film bedeckten Lösung erhält man also die Summe der Widerstände der Film- und Wasserschicht:

$$1/\varphi_F + 1/\varphi_W = 1/\varphi_0 - 1/\varphi_L.$$

Weil nun aber diese Werte (vgl. die letzte Spalte der Tabelle LXIV) nur wenig mit der

Tabelle LXIV.

Filmart	Temp. t^0 C	Anfängliche Permeationsdichte $\varphi_0 \cdot 10^6$ g/qcm sec, Luftgeschwindigkeit in cm/sec = 0	= 61	= 152	Anfänglicher Permeationswiderstand $1/\varphi_0 \cdot 10^{-3}$, Luftgeschwindigkeit in cm/sec = 0	= 61	= 152	Mittelwert $1/\varphi_F + 1/\varphi_W$
Kein Film . . .	22,1	198	468	536	5,0	2,1	1,9	0
Ölsäure	27,5	28	31	31	36	32	32	30000
Zetylpalmitat. .	22,5	31	30	33	32	33	30	29000
Stearinsäure . .	22,0	34	30	37	29	33	27	27000
Zetylalkohol . .	24,5	24	25	31	42	40	32	35000
Myrizylalkohol .	22,0	29	—	—	34	—	—	34000

*) Die Nullen dienen nur zur Abrundung.

Natur des Films schwanken — so kann man daraus schließen, daß der Widerstand des Films gegen den der unter ihm ruhenden Wasserschicht sehr klein sein muß.

Man kann also auf Grund obiger Zahlen den Widerstand der Wasserschicht $1/\varphi_W = 30000$ setzen.

Daß der Widerstand der Wasserschicht eine sehr große Rolle spielt, erkennt man daraus, daß eine mit einem Film bedeckte Ätherlösung nicht brennt, wohl aber, wenn die Lösung unter dem Film durchrührt wird. In dem letzteren Fall wird die ruhende Wasserschicht zerstört. Unterbricht man die Rührung, so erlischt die Flamme wieder.

Wir haben also folgende Resultate erhalten:

$1/\varphi_L = 5000$ bis 1900 je nach der Stärke des Luftstromes.

$1/\varphi_F =$ klein gegen $1/\varphi_W$ (vgl. die Messungen von Rideal für Wasserdampf im nächsten Abschnitt).

$1/\varphi_W = 30000$.

Die Berechnung der Schichtdicken:

α) Die Dicke der ruhenden Luftschicht. Der Diffusionskoeffizient des Ätherdampfes in Luft beträgt bei 22° $k_L^* = 0{,}090$ qcm/sec. Der Dampfdruck einer gesättigten Ätherlösung ist bei 22° 480 mm. Die Sättigungskonzentration in der ruhenden Luftschicht beträgt demnach $c_L = 0{,}00193$ g/ccm.

Aus der Gleichung:

$$\frac{1}{\varphi_L} = \frac{h_L}{c_L k_L^*}$$

kann man nun für die benutzten Strömungsgeschwindigkeiten der Luft die zugehörige Dicke der ruhenden Luftschicht berechnen. Man findet:

Tabelle LXV.

Luftgeschwindigkeit cm/sec	Luftwiderstand $1/\varphi_L$	Schichtdicke h_L cm
0	5000	0,87
61	2100	0,36
152	1900	0,33

β) Die Dicke der ruhenden Wasserschicht. Nach Thovert ist der Diffusionskoeffizient berechenbar nach der Gleichung:

$$k^* = \frac{8 \cdot 10^{-7}}{\eta \sqrt{M}}.$$

M = Molgewicht des diffundierenden Stoffes;
η = Viskositätskoeffizient des Solvens.

Für Äther findet man daraus $k_W^* = 9{,}7 \cdot 10^{-6}$ qcm/sec.

Aus der Beziehung

$$\frac{1}{\varphi_W} = 30000, \; = \frac{h_W}{c_e{}^0 k_W^*}$$

erhält man dann für die gesuchte Schichtdicke:

$$h_W = 0{,}016 \text{ cm}.$$

γ) Die Dicke des Films. Die Dicke eines monomolekularen Ölsäurefilms ergibt sich aus den bekannten Spreitungsversuchen Langmuir's zu $h_F = 10^{-7}$ cm. Da der Widerstand $1/\varphi_F$ des Films gegen den Durchtritt von Äther von relativ kleiner, aber unbekannter Größe ist, so können über die Konzentration des Äthers in dem Film (c_F) vorerst keine Zahlenangaben gemacht werden.

Für den Widerstand, den der Wasserdampf beim Durchtritt durch Oberflächenfilme erfährt, liegen jedoch Zahlenangaben vor.

δ) Der Durchtritt von Wasserdampf durch Oberflächenfilme.

Tabelle LXVI.

Filmart	Luftgeschwindigkeit cm/sec =	Anfänglicher Permeationswiderstand $1/\varphi_0 \cdot 10^{-3}$ 0,0	178,0
Kein Film		430	68
Zetylalkohol		520	128
	$1/\varphi_F =$	90000	60000

Für die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserdampfes findet man aus der schon erwähnten Formel von Thovert, wenn man für den Viskositätskoeffizienten des Cetylalkohols 0,003 setzt:

$$k_F^* = 6 \cdot 10^{-5} \text{ qcm/sec}.$$

Bei einer Filmdicke von $h_F = 10^{-7}$ cm ergibt sich aus der Gleichung:

$$\frac{1}{\varphi_F} = 65000; \; = \frac{h_F}{c_F k_F^*}$$

für die Konzentration des Wasserdampfes in dem Film die unwahrscheinlich kleine Konzentration von

$$c_F = 2{,}5 \cdot 10^{-8} \text{ g/ccm}.$$

Aus den Messungen Rideal's ergeben sich nach Langmuir in den Fettsäurefilmen wesentlich größere Wasserdampfkonzentrationen. Für Ölsäure beträgt beispielsweise der Widerstand $1/\varphi_F = 853$. Daraus ergibt sich eine Wasserdampfkonzentration von

$$c_F = 1{,}2 \cdot 10^{-6} \text{ g/ccm}.$$

Es wird dabei derselbe Diffusionskoeffizient für den Wasserdampf eingeführt, wie er für Cetylalkohol berechnet wurde.

Der Viskositätskoeffizient der Ölsäure ist zwar größer als 0,001, da aber die Moleküle in der Oberfläche orientiert sind, so kann der Wasserdampf durch einen monomolekularen Film mit parallel orientierten Molekülen ebenso schnell diffundieren wie durch einen dünneren Film mit nichtorientierten Molekülen.

Die verhältnismäßig große Undurchlässigkeit des Cetylalkoholfilms wird von Langmuir auf einen Einfluß der polaren Gruppen zurückgeführt, der noch nicht in Rechnung gestellt wurde (elektrische Doppelschichten). Es leuchtet ferner ein, daß auch die Festigkeit des Oberflächenfilms in erheblicher Weise den Widerstand $1/\varphi_F$ verändern kann. Sehr wahrscheinlich spielen derartige Einflüsse bei der Permeabilität der lebenden Zelle eine bedeutende Rolle [vgl. Abschnitt 4b und R. Höber, Naturwiss. **24**, 196 (1936), „Membranen als physiologische Objekte"].

a) Rideal[76]) läßt in einem U-förmig gebogenen und evakuierten Rohr Wasser von 25 bzw. 35° auf 0° hinüberdestillieren. Er mißt dabei die Permeationsdichte in g/qcm sec und berechnet nach der Knudsen[77])-Formel die theoretisch zu erwartende Permeationsdichte φ_{ber} des Wassers.

$$\varphi_{ber} = p\sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}\ \text{g/qcm sec}$$
$$= 43{,}75 \cdot 10^{-6} p \sqrt{\frac{M}{T}}.$$

Es zeigte sich dabei, daß die beobachteten Werte nur 0,42 bzw. 0,37 Proz. des theoretischen Wertes betragen. Der Unterschied wird auf den Widerstand zurückgeführt, den die Apparatur auf die Verdampfung ausübt.

Tabelle LXVII.

Temp. °C	Permeationsdichte beobachtet φ	Permeationswiderstand beobachtet $1/\varphi$	Permeationswiderstand berechnet $1/\varphi_{ber}$
25	$1{,}04 \cdot 10^{-3}$	962	2,96
35	1,47	680	1,70

Wird nun die Wasseroberfläche durch Auftragen eines kleinen Tröpfchens oder Kriställchens einer Fettsäure mit einem nicht näher definierten Film überzogen, so ergeben sich nach Rideal folgende Permeationsdichten bzw. Widerstände.

	φ	$\frac{1}{\varphi}$
25°		
Stearinsäure	$0{,}750 \cdot 10^{-3}$	1335
Laurinsäure	0,600	1667
Ölsäure	0,495	2020
35°		
Stearinsäure	$1{,}16 \cdot 10^{-3}$	859
Laurinsäure	0,995	1005
Ölsäure	0,73	1367

Die erhaltenen Werte schwanken, weil vermutlich bei beginnendem Sieden des Wassers der Film hier und da zerreißt.

Um die Kondensation des Wassers bei 0° C — statt bei $T = 0°$ abs. — zu berücksichtigen, subtrahiert Langmuir von den beobachteten Permeationswiderständen bei den Versuchen bei 25° 19,6 Proz. und bei den Versuchen bei 35° 11,0 Proz. ihres Wertes und erhält die φ_{kor}-Werte.

Diese setzen sich nun zusammen aus dem eigentlichen Permeationswiderstand des Oberflächenfilms $1/\varphi_F$ und dem Widerstand des Rohres zwischen dem Verdampfungs- und Kondensationsgefäß. Der Rohrwiderstand $\left(\frac{1}{\varphi_R}\right)$ ergibt sich aber aus der Differenz zwischen dem beobachteten und dem berechneten Widerstand für eine reine Wasseroberfläche:

$$\text{bei } 25° \quad \frac{1}{\varphi_R} = 770 - 2{,}96 = 767.$$
$$\text{bei } 35° \quad = 605 - 1{,}7 \ = 603.$$

Dieser für alle Versuche gleiche Betrag wird von den korrigierten Widerstandswerten subtrahiert, und es resultiert der Permeationswiderstand des Films.

Tabelle LXVIII.

	Korrigierter Permeationswiderstand $1/\varphi_{kor}$	Permeationswiderstand des Films $1/\varphi_F$
25°		
Reines Wasser	770	2,96
Stearinsäure	1070	303
Laurinsäure	1340	573
Ölsäure	1620	853
35°		
Reines Wasser	605	1,70
Stearinsäure	768	165
Laurinsäure	895	292
Ölsäure	1220	617

e) Um die Existenz eines „stationären Flüssigkeitsfilms" festzustellen, untersuchen Miya-

[76]) E. K. Rideal, J. physic. Chem. **29**, 1585 (1925).

[77]) M. Knudsen, Ann. Physik **47**, 697 (1915); K. Bennewitz, Ann. Physik **59**, 193 (1919).

moto[78]) und Mitarbeiter die Oxydationsgeschwindigkeit einer durchrührten Na_2SO_3-Lösung durch Sauerstoff. Die Versuche ergaben, daß diese Geschwindigkeit stets gleichgroß bleibt, ganz gleichgültig, ob man die Lösung mit einem einfach — oder 40fach — molekularen Film von Stearinsäure bedeckt oder überhaupt nicht. Die Verfasser lehnen daraufhin das Vorhandensein eines „Stationären Flüssigkeitsfilms" ab oder verlangen von ihm eine Dicke, die kleiner als $23{,}7 \cdot 10^{-8}$ cm ist.

Wenn die Verfasser die Möglichkeit diskutieren, daß bei einer Umdrehungszahl von 400/min der Fettsäurefilm durchbrochen wird und sich mit der Na_2SO_3-Lösung bedeckt, so erscheint uns in der Tat der Einfluß der Fettsäureschicht gleich 0, damit ist aber — soweit wir sehen — jede solide Beweisgrundlage verloren gegangen.

f) Damit werden wir zu den interessanten Beobachtungen von Schmalfuß und Peschke[79]) geführt, die sich mit der Frage beschäftigen, wie man den Luftsauerstoff mit Hilfe von Überschichtungsmitteln fern halten kann.

Die Verfasser mischen eine ausgekochte Lösung von Pyrogallol mit ausgekochter Kalilauge und überschichten sie mit einem ausgekochten Überschichtungsmittel. An den Stellen, wo der Sauerstoff mit der alkalischen Pyrogallollösung in Berührung kommt, färbt sie sich tief violettbraun. Es zeigt sich, daß dies zuerst vorwiegend an dem Grenzring Glas—Überschichtungsmittel stattfindet, während die Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten längere Zeit farblos bleibt. Länger als 2 Minuten hält kein Überschichtungsmittel den O_2 fern. Kühlt man die Flüssigkeit auf 0° ab, so verringert sich diese Zeit noch beträchtlich.

In anderen Versuchen messen die Verfasser die O_2-Menge, die in bestimmten Zeiten durch verschiedene Überschichtungsmittel von 1,36 cm Höhe von dem darunterliegenden Wasser ferngehalten werden, verglichen mit der Sauerstoffmenge, die ohne Überschichtungsmittel aufgenommen wird.

Nach einer Versuchsdauer von 20 Stunden und bei 12,5° beträgt der Prozentsatz des zurückgehaltenen Sauerstoffs in 2 Versuchsreihen beim

Amylalkohol . .	85,7 Proz.	85,3 Proz.
Benzol	75,5 Proz.	75,2 Proz.
Paraffinöl . . .	62,6 Proz.	62,8 Proz.
Tetralin	24,5 Proz.	24,3 Proz.
Benzin	11,8 Proz.	11,6 Proz.
Anisol	4,5 Proz.	4,4 Proz.

Vergrößert man nun die Schichtdicke auf das zwei- bzw. vierfache, so ändern sich bei gleicher Versuchsdauer diese Prozentzahlen nur sehr wenig, wie folgende Zahlen zeigen.

Tabelle LXIX.

Schichtdicke cm	ccm	Proz.	Proz.
	Benzol:		
1,3	25	75,2	75,5
2,6	50	76,2	75,6
5,2	100	76,2	76,4
	Tetralin:		
1,3	25	24,5	24,3
2,6	50	25,1	25,4
5,2	100	26,3	26,4

Bislang steht — soweit wir wissen — eine Erklärung dieser Beobachtungen noch aus, und es erscheint auch uns nicht angebracht, hierüber Vermutungen zu äußern, bevor nicht Spezialuntersuchungen über diese höchst seltsamen Befunde ausgeführt sind.

Vielleicht ergeben sich hier Zusammenhänge mit den hohen Transportgeschwindigkeiten der Materie an Phasengrenzflächen bei wechselnder Grenzflächenspannung, wie sie von K. Söllner[80]) an einfachen Modellversuchen demonstriert und von verschiedenen Autoren im lebenden Organismus beobachtet wurden.

Abschließend sei noch kurz auf die hier interessierenden Arbeiten von Langmuir und Taylor[81]) über die zweidimensionale Diffusion in Adsorptionsschichten eingegangen. Es handelt sich hierbei — analog wie bei der dreidimensionalen Diffusion — um die Aufgabe, die durch 1 cm in 1 sec unter dem Konzentrationsgefälle 1 bei der Versuchstemperatur diffundierte Substanzmenge zu messen. Die Lösung dieser Aufgabe setzt zunächst eine Analysenmethode voraus, die die Oberflächenkonzentration des diffundierenden Stoffes zu messen gestattet.

[78]) Susumu Miyamoto, T. Kaya und A. Nakata, J. Sci. Hiroshima Univ. **1**, 203 (1931). „The Oxydation-Velocity of Na_2SO_3-Solution by O_2 in the Presence of the Molecularfilm of fatty acid." S. Miyamoto, Bull. chem. Soc. Japan **7**, 387 (1932). „A Theory of the Rate of Solution of Gas into Liquid."

[79]) H. Schmalfuß und W. Peschke, Biochem. Z. **198**, 487 (1928).

[80]) K. Söllner, Kolloid-Z. **62**, 31 (1932). „Zur Aufklärung einiger Membranvorgänge." O. Lehmann, Molekularphysik **1**, 271 (Leipzig 1888).

[81]) Ir. Langmuir, Phys. Rev. **40**, 463 (1932). „The mobility of Cs-Atoms adsorbed on Tungsten." I. B. Taylor und Ir. Langmuir, Phys. Rev. **44**, 423 (1933). „The Evaporation of Atoms, Ions and Electrons from Cs-Films on Tungsten."

Die Verfasser wählen die Oberfläche eines Wolframdrahtes als „Diffusionsmedium" und als diffundierende Partikel Cäsiumatome. Die Zahl ν der auf 1 qcm der Oberfläche adsorbierten Cs-Atome wird in der Weise gemessen, daß man den Draht, der von einem negativ geladenen Metallzylinder umgeben ist, plötzlich erhitzt. Da jedes adsorbierte Cs-Atom dann den Draht als Cs^+-Ion verläßt, so kann man aus dem Ausschlag eines ballistischen Galvanometers die von der erhitzten Fläche insgesamt abgegebene Ionen- bzw. Atomzahl berechnen. Auf diesem Prinzip baut sich die analytische Bestimmungsmethode der adsorbierten Cs-Atome auf.

Der zweidimensionale Diffusionskoeffizient der Cs-Atome wird nun aus der Substanzmenge berechnet, die aus einer mit Cäsiumatomen bedeckten Fläche von der bekannten Oberflächenkonzentration ν_0 durch den Drahtumfang in eine von Cäsiumatomen freie Fläche in t sec hineindiffundiert. Diese der dreidimensionalen Diffusion ganz analoge Versuchsanordnung wird folgendermaßen verwirklicht:

Der Wo-Draht wird von 3 eng nebeneinander liegenden Metallzylindern umgeben. Die Ausbildung der Adsorptionsschicht vollzieht sich bei relativ niedriger Temperatur aus dem Dampfraum, wobei die 3 Zylinder auf + 22 Volt aufgeladen sind. Der Cs-Dampf wird ausgefroren. Dann wird der Draht auf 848° abs. erhitzt, so daß sich ein monomolekularer ungesättigter Film von $\nu < 3{,}6 \cdot 10^{13}$ ausbildet. Durch Abkühlung auf eine tiefere Temperatur T wird einer weiteren Verdampfung von Cs-Atomen entgegengewirkt. Jetzt erfolgt die Säuberung des mittleren Drahtstückes von den adsorbierten Cs-Atomen, indem der mittlere Zylinder ein negatives Potential von — 22 Volt erhält, während die beiden anderen auf + 22 Volt bleiben. Aus dem Stromstoß berechnet sich die Anfangskonzentration der Cs-Atome pro qcm der Oberfläche ν_0. Nach völliger Reinigung des Diffusionsfeldes erhält auch der mittlere Zylinder wieder ein positives Potential von + 22 Volt, so daß während der nun beginnenden Diffusion der Cs-Atome aus den bedeckten Oberflächen der beiden benachbarten Drahtstücke in die Cs-freie Oberfläche des mittleren Drahtstückes kein Cs-Atom verdampfen kann.

Ist eine bestimmte Diffusionszeit verstrichen, so werden alle 3 Zylinder auf — 22 Volt gebracht und der Draht gleichzeitig stark erhitzt. Aus dem Stromstoß des mit dem mittleren Zylinder verbundenen Galvanometers berechnet sich die in t sec durch den Drahtumfang diffundierte Cs-Menge. Die Versuchszeit dauert bei 654 bis 812° abs. nur etwa 200 bis 4000 sec. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten für eine Oberflächendiffusion aus einem ungesättigten monomolekularen Cs-Film folgt der Gleichung:

$$\log k^* = -0{,}70 - \frac{3060}{T}.$$

Die Tabelle LXX enthält die nach dieser Gleichung für verschiedene Temperaturen berechneten Diffusionskoefffizienten. Gleichzeitig sind auch die Diffusionskoeffizienten der Cs-Atome in einer zweiten Atomschicht angegeben, wie sie von Taylor und Langmuir berechnet wurden. Die Diffusionsgeschwindigkeit der mit schwächeren Kräften festgehaltenen Cs-Atome der zweiten Schicht ist also um mehrere Zehnerpotenzen größer als in der ersten Schicht, aber sie ist immerhin noch um 2—3 Zehnerpotenzen kleiner als die Diffusionsgeschwindigkeit von Gasen.

Tabelle LXX.

t° C	Diffusionskoeffizient der Cs-Atome bei zweidimensionaler Diffusion auf einer Wo-Oberfläche	
	einfacher Film cm/sec	zweifacher Film cm/sec
27	$1{,}2 \cdot 10^{-11}$	$3{,}4 \cdot 10^{-4}$
127	$4{,}3 \cdot 10^{-9}$	$1{,}34 \cdot 10^{-3}$
227	$1{,}5 \cdot 10^{-7}$	$2{,}2 \cdot 10^{-3}$
327	$1{,}6 \cdot 10^{-6}$	$2{,}7 \cdot 10^{-3}$
427	$8{,}0 \cdot 10^{-6}$	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$

In diesem Zusammenhang interessieren auch die quantitativen Untersuchungen von Bodenstein und Fink[82]) über die Kinetik der SO_3-Kontaktkatalyse. Die Verfasser führen die Geschwindigkeit der SO_3-Bildung auf die Geschwindigkeit zurück, mit der die SO_2- bzw. O_2-Moleküle aus dem Gasraum durch die adsorbierte SO_3-Schicht zu den aktiven Stellen auf der Platinoberfläche gelangen. Bei einer Dicke der Adsorptionsschicht von $d = 1{,}2 \cdot 10^{-7}$ cm resultiert für Schwefeldioxyd ein Permeationskoeffizient von der außerordentlich kleinen Größe:

$$(\delta^* d) = 10^{-20} \text{ qcm/sec}.$$

Da der Verteilungskoeffizient des SO_2 bei den hohen Temperaturen sicher sehr klein ist, so wird der reduzierte Permeationskoeffizient zweifellos größer ausfallen, aber trotzdem nicht groß genug, um alle Bedenken zu zerstreuen. Seit man aber weiß, daß die SO_3-Bildung nicht an jeder belie-

[82]) M. Bodenstein und Fink, Z. physik. Chem. **60**, 1 (1907). „Die Kinetik der Kontaktkatalyse." Z. physik. Chem. Abt. B. **2**, 345 (1929).

bigen Stelle der Platinoberfläche, sondern nur an ihren aktiven Zentren stattfindet und nachdem man ferner weiß, daß in den Adsorptionsschichten eine zweidimensionale Diffusion herrscht, erscheint nach Bodenstein die Vorstellung berechtigt, daß der eigentliche Diffusionsweg der SO_2- bzw. O_2-Moleküle nicht mit der Dicke der Adsorptionsschicht identisch ist, sondern wesentlich größer als diese anzunehmen ist, weil ja das diffundierende Molekül erst lange auf der Oberfläche hin- und herdiffundiert, bis es eine aktive Stelle getroffen hat.

Tabelle LXXI.

3. Schicht	$4/5^2\,N + 1/5^2\,O$	$4/5^3\,N + 1/5^3\,O$	
Zuwachs	$4/5\ N - 4/5^2\,N$	$4/5\ N - 4/5^3\,N$	
Rest	$1/5\ O - 1/5^2\,O$	$1/5\ O - 1/5^3\,O$	
2. Schicht	$4/5^2\,N + 1/5^2\,O$	$4/5^3\,N + 1/5^3\,O$	
Zuwachs	$4/5\ N - 4/5^2\,N$	$4/5\ N - 4/5^3\,N$	
Rest	$1/5\ O - 1/5^2\,O$	$1/5\ O - 1/5^3\,O$	
1. Schicht			
Zuwachs	$4/5^2\,N + 1/5^2\,O$	$4/5^3\,N + 1/5^3\,O$	$4/5^4\,N + 1/5^4\,O$
Rest	$4/5\ N$	$4/5\ N + 4/5^2\,N$	$4/5\ N + 4/5^2\,N + 4/5^3\,N$
Absorption	$1/5\,O$	$1/5^2\,O$	$1/5^3\,O$
	1. Wegnahme	2. Wegnahme	3. Wegnahme

g) Wir wollen nun kurz das Vorhandensein einer ruhenden Luftschicht oberhalb einer Phase diskutieren, die den Sauerstoff restlos sorbiert und selbst keinen Dampfdruck besitzt. (Das Sorbens ist in der Tabelle LXXI schraffiert.) Die Luftschicht denken wir uns in parallele Schichten zerlegt, deren Abstand mit der mittleren freien Weglänge der Moleküle identisch sein möge. Jede Elementarschicht enthält dann n-Moleküle, und zwar $4\,n/5$ N_2- und $1\,n/5$ O_2-Moleküle.

Jetzt lassen wir die O_2-Moleküle der ersten Elementarschicht im Sorbens verschwinden. Dann bleiben in dieser Schicht $1\,n/5$ freie Plätze, die (durch Druckausgleich) aus der zweiten Elementarschicht nachgeliefert werden müssen. Nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung werden diese Freiplätze von $4\,n/5^2$ und $1\,n/5^2$ O_2-Molekülen aufgefüllt werden.

Die dadurch entstehenden Freiplätze der zweiten Elementarschicht betragen natürlich ebenfalls $1\,n/5$, die aus der dritten Schicht auch wieder mit $4\,n/5^2$ N_2 und $1/5^2$ O_2 aufgefüllt werden. Zieht man die Bilanz über die Moleküle in der zweiten Schicht nach der Auffüllung aus der dritten Schicht, so ist ihre Zusammensetzung wieder genau dieselbe wie vor der Sorption. Dasselbe ergibt sich für alle übrigen Elementarschichten mit Ausnahme der obersten, die ein Defizit von $1\,n/5$ O_2 aufweist.

Lassen wir jetzt wieder die O_2-Moleküle der ersten Schicht in dem Sorbens verschwinden, so bleiben $1\,n/5^2$ Freiplätze zurück, die mit $4\,n/5^3$ N_2- und $1\,n/5^3$ O_2-Molekülen aus der zweiten Elementarschicht aufgefüllt werden. Die Freiplätze der zweiten Schicht werden wieder mit $4\,n/5^3N$ und $1\,n/5^3O$ aus der dritten Schicht besetzt usw. Die Zusammensetzung der Schichten ist wieder dieselbe wie vorher. Die letzte Schicht zeigt ein Defizit von $1\,n/5\,O + 1\,n/5^2\,O$.

Nach der dritten Wegnahme der O_2-Moleküle aus der untersten Schicht erhöht sich die Zahl der N_2-Moleküle auf $4\,n/5 + 4\,n/5^2 + 4\,n/5^3 + 4\,n/5^4$ und die Zahl der O_2-Moleküle sinkt nach Auffüllung aus der zweiten Schicht auf $\frac{1\,n}{5^4}$ usw.

Wir sehen also, daß sich bei fehlender Diffusion die Zusammensetzung der Luftschicht nur in der untersten und der obersten monomolekularen Schicht ändert: In der untersten würden wir nach diesem Verfahren letzten Endes reinen Stickstoff und in der obersten reinen Sauerstoff bekommen. Selbstverständlich wirkt diesen Änderungen des Partialdruckes der Gase die Diffusion stark entgegen, aber auf jeden Fall ist mit einer wesentlichen Konzentrationsverschiebung in den untersten Schichten bzw. in der Nähe des Sorbens zu rechnen.

Handelt es sich beispielsweise um die Sorption von O_2 durch eine wässerige Lösung, die mit einem für Sauerstoff und Wasserdampf durchlässigen Film bedeckt ist, so kann sich der Wasserdampf über dem Film derartig anreichern, daß er die Sättigungstension überschreitet und sich auf dem Film als Wasser kondensiert. Solche Filme können dann den Eindruck erwecken, als wenn durch irgendwelche Bruchstellen die unter

ihnen befindliche Lösung auf den Film gekrochen wäre.

Handelt es sich jedoch um den umgekehrten Vorgang, daß ein gelöstes Gas bzw. im einfachsten Fall der Wasserdampf selbst von der Wasseroberfläche in eine darüber befindliche ruhende Luftatmosphäre verdampft, so führen dieselben Betrachtungen zur Ausbildung einer Wasserdampf-Diffusionssäule.

Bezeichnen wir die Zusammensetzung der Luft, die aus $\frac{4}{5}$ n N_2- und $\frac{1}{5}$ n O_2-Molekülen besteht, der Kürze wegen mit $z = 1$ und nehmen wir an, daß bei der Wasserverdampfung jedesmal $\frac{1}{5}$ n H_2O-Moleküle schubweise die Wasseroberfläche verlassen, dann werden nach Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen beim ersten Schub $\frac{4}{5^2}$ n N_2- und $\frac{1}{5^2}$ n O_2-Moleküle aus der ersten Schicht in die zweite gedrückt, die ihre Zusammensetzung dadurch nicht ändert. Auch alle darüber liegenden Schichten bleiben in ihrer Zusammensetzung unverändert, $z = \text{const}$.

Nur die erste Schicht hat nach dem ersten Schub die veränderte Zusammensetzung:

$$\frac{4}{5} \text{ Luft und } \frac{1}{5} \text{ Wasserdampf.}$$

Nach dem zweiten Schub enthält die erste Schicht

$$\left(\frac{4}{5}\right)^2 \text{Luft und } \left(1-\left(\frac{4}{5}\right)^2\right) \text{ Wasserdampf,}$$

die zweite Schicht:

$$\left(\frac{4}{5}\right)+\left(\frac{4}{5}\right)^2 \text{Luft und } \left[1-\left\{\left(\frac{4}{5}\right)+\left(\frac{4}{5}\right)^2\right\}\right] \text{ Wasserdampf,}$$

die dritte und alle anderen Schichten sind unverändert.

In derselben Weise kann man auch bei den folgenden Schüben verfahren. Man erhält dann eine „Diffusionssäule" wie sie in der Tab. LXXII angegeben ist.

Tabelle LXXII.

Schicht 5				Luft = 1 $H_2O = 0$
4			Luft = 1 $H_2O = 0$	Luft $= \left(1-\frac{1}{5}\right)\left(1+\frac{1}{5}+\frac{1}{5^2}+\frac{1}{5^3}\right)$ $H_2O = 1 - \text{Luft} = 0{,}0016$
3		Luft = 1 $H_2O = 0$	Luft $= \left(1-\frac{1}{5}\right)\left(1+\frac{1}{5}+\frac{1}{5^2}\right)$ $H_2O = 1 - \text{Luft} = 0{,}008$	Luft $= \left(1-\frac{1}{5}\right)\left(1+\frac{2}{5}+\frac{3}{5^2}\right)$ $H_2O = 1 - \text{Luft} = 0{,}0284$
2	Luft = 1 $H_2O = 0$	Luft $= \left(1-\frac{1}{5}\right)\left(1+\frac{1}{5}\right)$ $H_2O = 1 - \text{Luft} = 0{,}04$	Luft $= \left(1-\frac{1}{5}\right)^2\left(1+\frac{2}{5}\right)$ $H_2O = 1 - \text{Luft} = 0{,}104$	Luft $= \left(1-\frac{1}{5}\right)^3\left(1+\frac{3}{5}\right)$ $H_2O = 1 - \text{Luft} = 0{,}181$
1	Luft $= 1-\frac{1}{5}$ $H_2O = 1 - \text{Luft} = 0{,}20$	Luft $= \left(1-\frac{1}{5}\right)^2$ $H_2O = 1 - \text{Luft} = 0{,}36$	Luft $= \left(1-\frac{1}{5}\right)^3$ $H_2O = 1 - \text{Luft} = 0{,}488$	Luft $= \left(1-\frac{1}{5}\right)^4$ $H_2O = 1 - \text{Luft} = 0{,}59$
Schub:	I	II	III	IV usw.
	$\Sigma H_2O = 0{,}20$	$= 0{,}40$	$= 0{,}60$	$= 0{,}80$

4. Pflanzen-Zellen. Es ist ganz unmöglich, an dieser Stelle auch nur einen angenäherten Überblick über die außerordentlich umfangreiche Literatur der Permeationsstudien an physiologischen Membranen zu geben. Aus der Fülle des Materials greifen wir nur einige Messungen und Meßmethoden heraus, die im Rahmen dieser Arbeit von besonderer Wichtigkeit sind.

Es handelt sich hierbei um die Durchlässigkeit bzw. Permeabilität pflanzlicher Zellen und Protoplasten für Wasser bzw. für in Wasser gelöste Nichtelektrolyte.

a) Die Durchlässigkeit bzw. Permeabilität pflanzlicher Protoplasten für Wasser.

Die Bestimmung der Austrittsgeschwindigkeit des Wassers aus den lebenden Zellen verläuft im Prinzip folgendermaßen: Eine geometrisch leicht ausmeßbare (zylindrische oder ku-

gelige) Zelle wird zur Zeit $t = 0$ in eine hypertonische Lösung eines unschädlichen und nicht- bzw. schwerpermeabelen Stoffes (z. B. Rohrzucker) gebracht und ihre — infolge Plasmolyse eintretende — Volumänderung gemessen. Die Volummessung geschieht in der Weise, daß man unter einem Mikroskop die jeweilige Länge der Zylinderzelle bzw. den jeweiligen Durchmesser der Kugelzelle mikrometrisch ermittelt und aus diesen Werten nach einfachen Formeln das zugehörige Volumen der Zelle berechnet.

Bezieht man die in einem bestimmten Zeitintervall gemessene Volumänderung der Zelle auf 1 qcm ihrer Oberfläche und auf 1 sec, so läßt sich für jeden Zeitabschnitt der Plasmolyse die Geschwindigkeit des Wasseraustritts in cm/sec bzw. in g/qcm/sec angeben.

Nach dieser Methode wurde von Huber und Höfler[83]), Lucké und McCutcheon[84]) die Austrittsgeschwindigkeit des Wassers aus vielen Zellen quantitativ gemessen.

Setzt man nun voraus, daß sich die Wasserbewegung sowohl durch das Kapillarsystem der Zellmembran (Kapillarweite ca. 10^{-5} cm) wie durch die Außenhaut bzw. Außenschicht des Protoplasten in Form einer viskosen Schichtenströmung vollzieht, so ist es naheliegend, als treibende Kraft die in jedem Zeitmoment herrschende osmotische Druckdifferenz zwischen Innen- und Außenlösung in Rechnung zu stellen.

Es fragt sich nur, ob die Anwendbarkeit der van't Hoff'schen Theorie auf dieses osmotische System in quantitativer Weise gestattet ist?

Eine Antwort auf diese Frage geben die Untersuchungen von Lucké und McCutcheon:

α) Die lebende Zelle kann als Osmometer zur Bestimmung von Molekulargewichten benutzt werden, wenn die betreffende Substanz (Elektrolyt oder Nichtelektrolyt) weder die Zelle verletzt noch die Zellmembran durchdringt.

β) Unter günstigen Versuchsbedingungen folgen die osmotischen (plasmolytischen) Volumänderungen dem Gesetz:

$$p\,(v - \varphi) = \text{konst.},$$

wenn man das Volumen des „nichtlösenden Raumes" φ innerhalb der Zelle berücksichtigt.

γ) Die Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes folgt nicht genau den Gasgesetzen, denn mit wachsender Temperatur nimmt das Zellvolumen in einer isotonischen Lösung ab. Die Verfasser erklären dies „primarly, by the effect of temperature on base-binding ability of the cellproteins".

Auf Grund dieser idealen Eigenschaften der Zelle als semipermeabeles System ist es also gestattet, die osmotische wirksame Konzentration (c mol/ccm) nach van't Hoff in einen osmotisch wirksamen Druck (p) umzurechnen:

$$p = 8{,}46 \cdot 10^4\ T\,c \cdot \frac{\text{g}}{\text{qm} \cdot \text{sec}^2},$$

T = absolute Versuchstemperatur.

Für die Plasmolysegeschwindigkeit kann man dann den Differentialansatz machen:

$$-\frac{dv_x}{dt} = \frac{(Dd)\,8{,}46 \cdot 10^4\ T\,(c_a - c_x)\,F_x}{d_x}.$$

(Dd) = Durchlässigkeitskoeffizient[85]) der Protoplastenhülle für Wasser bei T abs. (d. h. die Wasserdurchlässigkeit der Hülle bei einer Dicke von 1 cm) in ccm sec/g; c_a = osmotisch wirksame Konzentration des Plasmolytikums in mol/ccm, dessen Volumen, verglichen mit dem des Protoplasten als unendlich groß angesehen werden kann, so daß während der ganzen Plasmolyse c_a = konst. ist; c_x = osmotisch wirksame Konzentration innerhalb des Protoplasten, in mol/ccm zur Zeit $t = x$ sec; v_x = Volumen des Protoplasten in ccm, zur Zeit $t = x$ sec; F_x = Oberfläche des Protoplasten, in qcm, zur Zeit $t = x$ sec; d_x = Dicke der Protoplastenhülle, in cm, zur Zeit $t = x$ sec.

Bezeichnet man das Anfangsvolumen des Protoplasten ($t = 0$) mit v_0 und die osmotisch wirksame Anfangskonzentration mit c_0, so gilt für jedes Stadium der Plasmolyse die Kontinuitätsgleichung:

$$c_0\,(v_0 - \varphi) = c_x\,(v_x - \varphi)$$

oder

$$c_x = \frac{c_0\,(v_0 - \varphi)}{(v_x - \varphi)}.$$

[83]) B. Huber und K. Höfler, J. wiss. Bot. **73**, 351 (1930). „Die Wasserpermeabilität des Protoplasmas", mit ca. 100 Literaturangaben. K. Höfler, Ber. dtsch. bot. Ges. **36**, 414 (1918). „Permeabilitätsbestimmung nach der plasmometrischen Methode." Ibid. **49**, 79 (1931). „Das Permeabilitätsproblem und seine anatomischen Grundlagen." Ibid. **50**, 53 (1932). „Vergleichende Protoplasmatik." Jb. wiss. Bot. **73**, 300 (1930). „Über Eintritts- und Rückgangsgeschwindigkeit der Plasmolyse und eine Methode zur Bestimmung der Wasserpermeabilität des Protoplasten." Protoplasma **12**, 564 (1931). „Plasmolyseverlauf und Wasserpermeabilität." B. Huber, Naturwiss. **19**, 52 (1931). „Die Wasserpermeabilität des Protoplasmas." H. Schmidt, Jb. wiss. Bot. **83**, 470 (1936). „Plasmolyse und Permeabilität."

[84]) B. Lucké und M. McCutcheon, Physiol. Rev. **12**, 68 (1932). „The living cell as an osmotic system ans its permeability to water", mit 131 Literaturangaben.

[85]) In der Mitteilung XIX/4 befinden sich auf S. 179 2 Druckfehler: Die Dimension der Durchlässigkeit und des Durchlässigkeitskoeffizienten ist mit 2 Bruchstrichen angegeben. Der erste ist zu entfernen.

Verfolgt man die Plasmolyse bis zum osmotischen Endgleichgewicht, so gilt die entsprechende Gleichung:

$$c_a (v_e - \varphi) = c_0 (v_0 - \varphi)$$

oder

$$c_a = \frac{c_0 (v_0 - \varphi)}{(v_e - \varphi)},$$

v_e = Volumen des Protoplasten im osmotischen Endgleichgewicht.

Die Dicke d_x läßt sich dadurch eliminieren, daß man das Volumen der Hülle in allen Stadien der Plasmolyse als konstant ansieht. Aus der Kontinuitätsgleichung

$$F_0 d_0 = F_x d_x$$

ergibt sich dann:

$$d_x = \frac{F_0 d_0}{F_x}.$$

F_0 und d_0 beziehen sich auf den Anfangszustand der Plasmolyse.

Nach Substitution von c_x, c_a und d_x in die obige Differentialgleichung resultiert:

$$-\frac{dv_x}{dt} = \frac{(Dd)\, 8{,}46 \cdot 10^4\, T\, c_0 (v_0 - \varphi)}{F_0 d_0} \left(\frac{1}{v_e - \varphi} - \frac{1}{v_x - \varphi} \right) F_x^2.$$

$$(Dd) = \frac{[\varrho^2 \pi (3 l_e - 2\varrho) - 3\varphi]\, d_0 l_0}{6 [\varrho^2 \pi (3 l_0 - 2\varrho) - 3\varphi]\, l_e\, a\, T\, c_0\, \varrho\, \pi} \frac{1}{t} \left[(2\varrho^3 \pi + 3\varphi) \left(\frac{1}{l_x} - \frac{1}{l_0} \right) + \frac{\varrho^2 \pi (3 l_e - 2\varrho) - 3\varphi}{l_e \cdot 0{,}4343} \log \frac{l_x (l_0 - l_e)}{l_0 (l_x - l_e)} \right].$$

Die Berechnung des Durchlässigkeitskoeffizienten (Dd) läßt sich also nach dieser Gleichung ohne Volumberechnungen durch unmittelbare Substitution der mikrometrisch gemessenen Längen durchführen. Ist die anfängliche Dicke der Hülle (d_0) nicht bekannt, so liefert die Gleichung nicht den Durchlässigkeitskoeffizienten (Dd), sondern die Durchlässigkeit

$$(Dd)/d_0 = D \text{ qcm sec/g}.$$

In dieser Weise sind von Manegold und Stüber[86]) für zylindrisch und kugelig geformte semipermeabele Protoplasten die Formeln zur Berechnung des Durchlässigkeitskoeffizienten aus Plasmolyse- und Deplasmolyseversuchen abgeleitet worden.

Beispiel: Zylindrischer Protoplast aus den Haarsträngen der Wasserblätter von Salvinia auriculata (Farnpflanze) nach Huber und Höfler, loc. cit.

$T = 307°$,
$c_a = 2{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol. KNO_3/ccm (Dissoziationsgrad = 0,826),
φ = 20 Proz. des ursprünglichen Zellvolumens,
$\varrho = 9 \cdot 10^{-4}$ cm,
$l_0 = 136 \cdot 10^{-4}$ cm,
$l_e = 119 \cdot 10^{-4}$ cm,
$c_0 = 2{,}74 \cdot 10^{-4}$ mol./ccm.

Handelt es sich um einen zylindrischen Protoplasten, dessen walzenförmiger Mittelteil durch halbkugelige Kuppen vom konstanten Radius ϱ verschlossen ist (die Volumänderung besteht also nur in einer Längskontraktion des Protoplasten), so lassen sich die verschiedenen Volumgrößen und die Größe F_0 der vorhergehenden Gleichung durch folgende Formeln ausdrücken (vgl. nebenstehende Skizze):

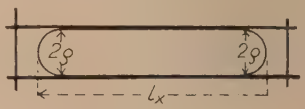


Fig. 9

$$v_0 = \varrho^2 \frac{\pi}{3} (3 \cdot l_0 - 2\varrho)$$

$$v_e = \varrho^2 \frac{\pi}{3} (3 \cdot l_e - 2\varrho)$$

$$v_x = \varrho^2 \frac{\pi}{3} (3 \cdot l_x - 2\varrho)$$

$$dv_x = \varrho^2 \pi\, d\, l_x$$

$F_0 = 2\varrho\pi l_0$ } Die Oberfläche der Kuppen
$F_x = 2\varrho\pi l_x$ } bleibt unberücksichtigt.

Nach Substitution dieser Ausdrücke in die vorhergehende Gleichung liefert die Integration:

Tabelle LXXIII.

Zeit t sec	Länge l_x cm	Durchlässigkeit D qcm sec/g
60	$134 \cdot 10^{-4}$	$0{,}74 \cdot 10^{-10}$
90	132	1,07
180	130	0,87
810	120	1,37
	Mittel:	$1{,}00 \cdot 10^{-10}$

Setzt man die Dicke der Hülle $d_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ cm, so resultiert für den Durchlässigkeitskoeffizienten der Hülle für Wasser:

$$(Dd) = 5 \cdot 10^{-14} \text{ ccm sec/g}.$$

Für die spezifische Durchlässigkeit findet man:

$$(Dd\eta) = 4 \cdot 10^{-19} \text{ qcm}.$$

Lucké und McCutcheon (loc. cit.) geben für verschiedene Zellen folgende Durchlässigkeitswerte an:

Umrechnungsgleichung:

$$D = 1{,}613 \cdot 10^{-9}\, k.$$

[86]) E. Manegold und C. Stüber, Kolloid-Z. 63, 316 (1933). „Zur Dynamik der Plasmolyse."

Seeigeleier (Arbacia) unbefruchtet (20°). $D = 1{,}6 \cdot 10^{-10}$. Seeigeleier (Arbacia) befruchtet (20°). $D = 3$—$6 \cdot 10^{-10}$. Rote Blutkörperchen (Mensch) (20°). $D = 4{,}8 \cdot 10^{-9}$. Fundulus-Eimembran ist unter gewissen Bedingungen undurchlässig für H_2O. Die Wasserdurchlässigkeit der Wände tierischer Kapillaren ist sehr viel größer: Die mesenterischen Kapillaren des Froschs $D = 5{,}9 \cdot 10^{-7}$.

Die Verfasser betonen mit Recht, daß ein Vergleich der Durchlässigkeitswerte verschiedener Zellen und Membranen zwar sicherlich ganz interessant sei, aber doch nur eine zweifelhafte Bedeutung besitzen kann, solange es extrem schwierig sei, die Dicke der Zellmembranen einigermaßen genau zu schätzen.

Wenn die Hüllen so kompakt sind, daß eine viskose Schichtenströmung durch sie hindurch nicht stattfinden kann, sondern das Wasser durch die umhüllende Substanz hindurchpermeieren muß, so erhält der Differentialansatz der Plasmolyse ein anderes Aussehen:

$$-\frac{dS_x}{dt} = \frac{(\delta^* d)\,(C_x - C_a)\,F_x}{d_x}.$$

$(\delta^* d)$ = Permeationskoeffizient der Hülle für Wasser, qcm/sec; C_x = Konzentration des Wassers innerhalb des Protoplasten, mol/ccm; C_a = Konzentration des Wassers im Plasmolytikum, mol/ccm; S_x = Wassermenge innerhalb des Protoplasten in Molen zur Zeit $t = x$.

Für verdünnte Lösungen kann man schreiben:

$$C_x - C_a = c_a - c_x$$

und

$$S_x = v_x/18 \text{ Mole}.$$

Die Substitution liefert:

$$-\frac{dv_x}{18\,dt} = \frac{(\delta^* d)\,(c_a - c_x)\,F_x}{d_x}.$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit dem für die viskose Strömung abgeleiteten:

$$-\frac{dv_x}{dt} = \frac{(Dd)\,8{,}46 \cdot 10^4\,T\,(c_a - c_x)\,F_x}{d_x},$$

so ergibt sich daraus als Umrechnungsgleichung[87]) für den Durchlässigkeitskoeffizienten und Permeationskoeffizienten:

$$(\delta^* d) = \frac{8{,}46 \cdot 10^4}{18}\,T \cdot (Dd) \text{ qcm/sec}$$

$$= 4{,}7 \cdot 10^3\,T \cdot (Dd)$$

oder

$$\delta^* = 4{,}7 \cdot 10^3\,T \cdot D \text{ cm/sec}.$$

Der Proportionalitätsfaktor zwischen der „Permeabilität" und der „Durchlässigkeit" hat die Dimension eines „Druckes" („Osmotischer Druck"!).

Die Permeabilitätswerte der früher behandelten Zellen für Wasser betragen dann:

Tabelle LXXIV.

	Permeabilität d^*	Permeationskoeffizient $(d^* d)$
Salvinia auriculata	$1{,}44 \cdot 10^{-4}$	$7{,}2 \cdot 10^{-8}$, wenn $d = 5 \cdot 10^{-4}$ cm
Seeigelei, unbefruchtet	$4{,}69 \cdot 10^{-4}$	$23{,}4 \cdot 10^{-8}$, wenn $d = 5 \cdot 10^{-4}$ cm
Seeigelei, befruchtet	$8{,}8$—$17{,}6 \cdot 10^{-4}$	$44{,}0$—$88{,}0 \cdot 10^{-8}$, wenn $d = 5 \cdot 10^{-4}$ cm
Rote Blutkörperchen	$14{,}1 \cdot 10^{-3}$	$70{,}5 \cdot 10^{-7}$, wenn $d = 5 \cdot 10^{-4}$ cm

Es ist sehr interessant, diesen Durchtrittsgeschwindigkeiten durch die Protoplastenhülle die große Geschwindigkeit der Saftströme in dem Kapillarsystem der Pflanzen gegenüberzustellen.

B. Huber[88]) verdanken wir hier sehr aufschlußreiche Messungen mittels der von Rein ausgebauten Wärmetransport-Methode (Abderhalden, Handb. d. biol. Arbeitsmethoden Abt. V, Teil 1, S. 629).

„Die Erforschung der Saftströme der Pflanze gilt seit alters als ein besonders schwieriges Gebiet der Physiologie. Wir vermissen die weiten, leicht erkennbaren Röhren, in denen beim höheren Tier das Blut kreist, wir vermissen auch eine dem tierischen Herzen vergleichbare zentrale Pumpanlage. Geheimnisvoll sind zum Teil noch heute die Kräfte, welche die langsameren Saftströme der Pflanze, den („aufsteigenden") Transpirationsstrom und den („absteigenden") Assimilatstrom in Gang erhalten."

Für eine 6 m große Liana passiflora quadrangulis fand Huber Ende September um die Mittagszeit für den Transpirationsstrom eine maximale Geschwindigkeit von 0,266 cm/sec (d. h. 9,6 m/Stunde).

An der erstarkten Pflanze wurden Geschwin-

[87]) Die früher von uns aufgestellte Umrechnungsgleichung [Kolloid-Z. **61**, 156 (1932)] ist falsch entwickelt worden. Die für „den Durchtritt durch molekular-disperse Hohlräume" angegebenen Durchlässigkeits- bzw. Permeabilitätswerte sind durch die in dieser Arbeit angegebenen zu ersetzen.

[88]) B. Huber, Ber. dtsch. bot. Ges. **50**, 89 (1932). „Beobachtung und Messung pflanzlicher Saftströme." Ibid. **53** (1935). „Die physiologische Bedeutung der Ring- und Zerstreutporigkeit."

digkeiten bis zu 1,25 cm/sec (d. h. 44,5 m/Std.) gemessen! Nach einer brieflichen Mitteilung sind inzwischen bei Bäumen im Freiland weitere Bestimmungen durchgeführt worden, die Mittagsgeschwindigkeiten bis zu 45 m/Stunde ergaben.

In unserer Nomenklatur entspricht diese Geschwindigkeit dem Ausdruck:

$$\frac{D\,(p_e - p_a)}{W}\ \text{cm/sec},$$

$p_e - p_a$ = treibende Druckdifferenz längs einer Strecke von d cm; W = Summe aller „Röhrenquerschnitte" pro qcm des Pflanzenquerschnittes, die von dem Saftstrom durchströmt werden.

Beispiel: Passiflora quadrangulis, 6 m groß mit 30 über 100 qcm großen Blättern. Versuchszeit: 30. 9. bis 2. 10. 1911.

Meßzeit	Geschwindigkeit des Transpirationsstromes cm/sec
6—7 Uhr	0,02—0,024
9—10	0,08—0,111
11—12	0,12—0,15
12—13	0,15—0,266
15—16	0,05—0,208
	(Stärkste Streuung je nach Spaltenschluß)
18—19	0,026—0,035
22—23	0,021

Hinsichtlich der Geschwindigkeit des absteigenden Assimilatstromes verdanken wir B. Huber folgende brieflichen Angaben:

„1. Durch Division der Transportleistung (z. B. des Stärkegehaltes einer Kartoffel, des Holzzuwachses eines Baumes) durch den Querschnitt der leitenden Siebröhren ergeben sich — bei Annahme einer ca. 10 proz. Zuckerlösung als Wanderstoff — im Mittel der Vegetationsperiode Durchschnittsgeschwindigkeiten von der Größenordnung: $3 \cdot 10^{-3}$ cm/sec. (E. Münch, „Stoffbewegungen im Pflanzenbereich". Jena 1930.)

2. Die Einführung von „Indikatoren" in die Siebröhren ist wegen der Semipermeabilität des Wandplasmas bisher nur für einige fluoreszierende Farbstoffe gelungen. [W. Schumacher, „Untersuchungen über die Wanderung des Fluoreszeins in den Siebröhren", Jahrb. f. wiss. Bot. **77**, 685 (1933)] Es wandert gleichfalls, aber nur im Plasma, mit Geschwindigkeiten von einigen 10^{-4} bis 10^{-3} cm/sec.

3. Die auf der Tagesperiode der Assimilation beruhenden Konzentrationsschwankungen des Siebröhrensaftes verspäten sich im Stamm der Eiche an schönen Sommertagen stammabwärts um etwa 50 10^{-3} cm/sec. [Huber, Schmidt und Jahnel, „Untersuchungen über den Assimilatstrom I", Tharandt. Forstl. Jahrb. **88**, 1017 (1937).] Diese Zahl kann als Höchstwert, die unter 1 und 2 genannten können als Durchschnittswerte gelten."

b) Die Permeabilität pflanzlicher Zellen für in Wasser gelöste Stoffe.

Wir beschränken uns hier auf die Untersuchungen Collander's[89]) an den Riesenzellen der Alge Chara ceratophylla.

„Diese zu den Versuchen benutzten Zellen sind reichlich 0,1 cm dick und etwa 1 bis 4 cm lang. Eine einzige Zelle enthält somit etwa 10 bis 20 cmm Zellsaft, der sich bequem in ziemlich reinem Zustand aus der Zelle isolieren läßt, indem man die Zelle mit einer Nadel ansticht und den heraustretenden klaren Zellsafttropfen in eine Kapillare aufsaugt. Meist genügt allerdings der Inhalt einer Zelle nicht für die quantitative Mikroanalyse, dann vereinigt man die aus mehreren Zellen isolierten Zellsaftportionen.

In dieser Weise wurde nun die Durchlässigkeit der Chara-Zellen für 45 Anelektrolyte möglichst verschiedener Lipoidlöslichkeit und möglichst verschiedener Molekülgröße quantitativ bestimmt. Als rationelles Maß der Plasmapermeabilität wird zweckmäßig die dem Diffusionskoeffizienten analoge sog. Permeationskonstante benutzt. Dieselbe gibt an, wieviele Mole der betreffenden Substanz in der Zeiteinheit (Stunde) durch die Flächeneinheit (1 qcm) der Plasmaoberfläche permeieren würden, wenn zwischen Außenlösung und Zellsaft ein konstanter Konzentrationsunterschied von 1 Mol im Liter bestünde."

[NB. Diese Konzentrationsangabe muß wohl in 1 Mol/ccm abgeändert werden, wie Collander an anderer Stelle auch bei der Definition seiner Permeationskonstanten (P) angibt.]

Die Umrechnungsgleichung lautet demnach:

$$\delta^* = P/3600.$$

Collander und Bärlund geben u. a. folgende Permeabilitswerte (δ^*) an:

Tabelle LXXV.

(20°)	Permeabilität (δ^*)	Diffusionskoeffizient k^*
Wasser . . .	$>2{,}8 \cdot 10^{-4}$	—
Methylalkohol	$>2{,}8 \cdot 10^{-4}$	$1{,}46 \cdot 10^{-5}$ (geschätzt)
Harnstoff . .	$12{,}0 \cdot 10^{-7}$	$1{,}18 \cdot 10^{-5}$
Azetamid . .	$147{,}0 \cdot 10^{-7}$	$1{,}04 \cdot 10^{-5}$
Glyzerin . . .	$2{,}0 \cdot 10^{-7}$	$0{,}82 \cdot 10^{-5}$
Trimethylzitrat	$>668{,}0 \cdot 10^{-7}$	$0{,}60 \cdot 10^{-5}$ (geschätzt)
Saccharose . .	$<8{,}3 \cdot 10^{-9}$	$0{,}43 \cdot 10^{-5}$

„Interessiert man sich jedoch nicht so sehr für die auf die Flächeneinheit bezogene Permeabilität des Protoplasmas, sondern mehr für die tatsächliche Geschwindigkeit des am Gesamtprotoplasten sich abspielenden Permeationsvorganges, dann kann man die sog. „Halbsättigungs-

[89]) R. Collander, Phys. ökon. Ges. zu Königsberg **69**, 251 (1937). „Einige neuere Ergebnisse und Probleme der botanischen Permeabilitätsforschung." Vgl. auch Trans. Faraday Soc. **33**, 985 (1937); Ann. Rev. Biochem. **6**, 1 (1937). „Permeability" mit 66 Literaturangaben. R. Collander und H. Bärlund, Acta bot. fennica **11**, 5 (1933). „Permeabilitätsstudien an Chara ceratophylla" mit 74 Literaturangaben. H. Bärlund, Acta bot. fennica **5**, 7 (1929). „Permeabilitätsstudien an Epidermiszellen von Rhoeo discolor" mit 86 Literaturangaben. Collander unterscheidet offenbar noch nicht scharf zwischen dem „Durchlässigkeits"-Begriff und dem „Permeations"-Begriff. Aber es ist sehr erfreulich, daß auch Collander zwischen „Diffusion" und „Permeation" unterscheidet, wenn auch seine „Permeationsbegriffe" von den von uns formulierten abweichen.

zeit" als besonders anschauliches inverses Geschwindigkeitsmaß benutzen. Unter Halbsättigungszeit ist die Zeit zu verstehen, die nötig ist, damit die Konzentration der diffundierenden Substanz im Zellinnern die Hälfte ihrer endgültigen Gleichgewichtskonzentration erreicht."

Die Formel zur Berechnung der Halbsättigungszeit ($t_{1/2}$) bei quasistationärer Diapermeation ergibt sich ohne weiteres aus der in der Mitteilung XIX, 7 angegebenen allgemeinen Gl. (4), wenn wir die den Collander'schen Versuchen entsprechenden Grenzbedingungen richtig berücksichtigen.

Die Versuchsbedingungen Collander's sind der Fig. 10 leicht zu entnehmen.

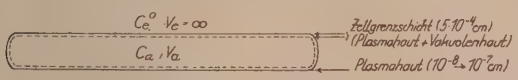


Fig. 10
Zylindrische Riesenzelle von Chara ceratochylla (Alge). Durchmesser durchschnittl.: 0,124 cm. Länge 1—4 cm. Zellsaftvolumen ca. 10—20 mm³. Dicke der Zellgrenzschicht (Zytoplasma) $\cong 5 \cdot 10^{-4}$ cm. (Dicke der Plasmahaut $3 \cdot 10^{-8}$ bis $3 \cdot 10^{-7}$ cm?)

Da der Konzentrationsanstieg im Innern der Zelle (also in der Austrittskammer) analytisch verfolgt wird, so sind zunächst die Indizes *e* und *a* in der Gl. (4) zu vertauschen, dann führen die Grenzbedingungen:

$$c_e^0 = \text{const}, \quad v_e = \text{unendlich}$$
$$c_a^0 = 0, \qquad v_a = \text{const}$$

zu der speziellen Permeationsgleichung:

$$\delta^* = \frac{v_a}{F\,t\;0{,}4343} \log \frac{c_e^0}{c_e^0 - c_a}.$$

Setzen wir in dieser Gleichung, der Halbsättigung entsprechend, $c_a = 0{,}5\, c_e^0$, so ergibt sich ohne weiteres für die Halbsättigungszeit:

$$t_{1/2} = \frac{v_a\; 0{,}695}{F\,\delta^*} \text{ sec}.$$

Für das Verhältnis v_a/F gibt Collander den Wert 1/32,3 an. Die Substitution dieses Wertes führt zu:

$$t_{1/2} = \frac{2{,}14 \cdot 10^{-2}}{\delta^*} \text{ sec}.$$

Setzt man die gefundenen δ^*-Werte in diese Gleichung ein, so resultieren für die quasistationäre Diapermeation folgende Halbsättigungszeiten.

Tabelle LXXVI.

	Lebende Zellen sec	Tote Zellen sec
Methylalkohol . .	$t_{1/2} = < 76$	48
Harnstoff	< 17800	54
Azetamid	1450	72
Glyzerin	103800	114
Trimethylzitrat . .	< 320	132
Saccharose	> 2560000	246

Zum Vergleich sind die auf ähnliche Weise gefundenen Halbsättigungszeiten für abgetötete Zellen angegeben.

Der Unterschied der Halbsättigungszeiten zwischen den toten und lebenden Zellen ist ganz erstaunlich groß.

Ersetzen wir nun die Zelle durch einen gleichgroßen Wasserzylinder, so können wir auch hier nach der Größe der Halbsättigungszeit fragen, wenn der gelöste Stoff unter den gleichen Bedingungen wie bei der Zellpermeation in das Wasser frei hineindiffundiert.

Nach Hill besteht hierfür die Gleichung:

$$t_{1/2} = 0{,}063 \frac{\varrho^2}{k^*} \text{ sec}.$$

ϱ = Radius des Zylinders.

Da der Radius der zylindrischen Zelle $\varrho = 0{,}062$ cm beträgt, so erhält man die Berechnungsformel:

$$t_{1/2} = 2{,}4 \cdot 10^{-4}/k^* \text{ sec}.$$

Die nach dieser Formel berechneten $t_{1/2}$-Werte befinden sich in der zweiten Spalte der Tabelle LXXVII, die zum besseren Vergleich auch noch die Halbsättigungszeiten für tote und lebende Zellen enthält.

Tabelle LXXVII.

	Diffusionskoeffizient k^*	Halbsättigungszeiten $t_{1/2}$ sec		
		Wasserzylinder	Tote Zellen	Lebende Zellen
Methylalkohol	$1{,}46 \cdot 10^{-5}$	16,4	48	< 76
Harnstoff	1,18	20,4	54	< 17800
Azetamid	1,04	23,0	72	1450
Glyzerin	0,82	29,2	114	103800
Trimethylzitrat	0,60	40,0	132	< 320
Saccharose	0,43	56,0	246	> 2560000

[90]) A.V. Hill, Proc. Roy. Soc. London B **104**, 39 (1929). „The diffusion of oxygen and lactic through tissues."

Die Halbsättigungszeiten der sechs angegebenen Stoffe variieren sowohl bei der freien Diffusion wie bei der Diapermeation durch die Wand der toten Zelle relativ wenig, sie sind für die letztere etwa drei- bis fünfmal größer als bei freier Diffusion.

Bei der lebenden Zelle ändert sich das Bild aber gänzlich:

„Die einzelnen Verbindungen dringen mit äußerst verschiedener Geschwindigkeit in die lebenden Zellen ein. Während der Methylalkohol und das Trimethylazetat nur wenig langsamer in die lebenden als in die abgetöteten Zellen eindringt, diffundiert das Glyzerin rund 900mal und die Saccharose mehr als 10000mal langsamer in die lebenden Zellen hinein."

Setzt man die Dicke der Zellwand $d = 5 \cdot 10^{-4}$ cm, so ergeben sich folgende Permeationskoeffizienten.

Tabelle LXXVIII.

	Permeationskoeffizient ($\delta^* d$) qcm/sec	Diffusionskoeffizient k^* qcm/sec
Wasser	$1400 \cdot 10^{-10}$	—
Methylalkohol .	1400	$1{,}46 \cdot 10^{-5}$
Trimethylzitrat .	334	0,60
Azetamid . . .	73	1,04
Harnstoff . . .	6	1,18
Glyzerin	1	0,82
Saccharose . . .	0,04	0,43

Sollte der Hauptteil des Widerstandes in der 10^{-8} bis 10^{-7} cm dicken Plasmahaut lokalisiert sein, so wäre der Zahlenwert der obigen Permeationskoeffizienten noch um 3 bis 4 Zehnerpotenzen kleiner.

„Wir werden somit vor die Frage gestellt: Wie kommt es eigentlich, daß die verschiedenen Verbindungen so außerordentlich verschieden schnell durch das lebende Protoplasma permeieren? Ist dies etwa im Sinne der Overtonschen Lipoidlöslichkeitstheorie eine Folge der ungleichen Lipoidlöslichkeit der geprüften Verbindungen, oder aber macht sich hier die von Ruhland postulierte Ultrafilterwirkung des Plasmas geltend? Die Antwort auf diese Frage können wir aus der Figur herauslesen, die die Beziehungen zwischen den Permeationsvermögen der untersuchten Verbindungen einerseits ($P = 3600\,\delta^*$) und ihrer Lipoidlöslichkeit und Molekülgröße anderseits graphisch darstellt."

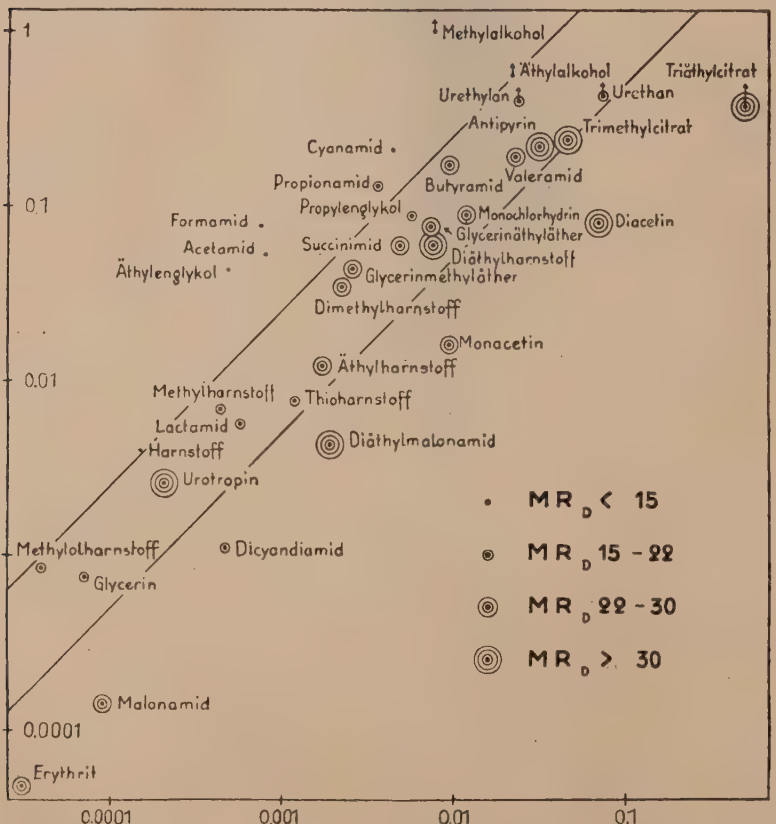


Fig. 11. Beziehungen zwischen relativer Öllöslichkeit, Molekülgröße und Permeationsvermögen in bezug auf die *Chara*-Zellen. Abszisse: Verteilungskoeffizient Olivenöl/Wasser. Permeationskonstante P (cm/Stunden). Nach Collander und Baerlund (2).

Sämtliche Maßstäbe sind logarithmisch. Auf der Ordinate ist die von Collander definierte Permeabilität $P = 3600\,\delta^*$ und auf der Abszisse der Verteilungskoeffizient des betreffenden Stoffes zwischen Olivenöl und Wasser aufgetragen. Nach rechts steigt die Öllöslichkeit. Die öllöslichste Substanz (Triäthylzitrat) ist immer noch doppelt so leicht in Wasser als in Öl löslich.

Als angenähertes Maß der Molekülgröße wird die Molekularrefraktion (MR_D) der betreffenden Stoffe angegeben und eine Einteilung in 4 Größenklassen durchgeführt, die durch verschiedene Zeichen gekennzeichnet sind.

„Man sieht sofort, daß die Permeabilität im großen und ganzen mit wachsender Öllöslichkeit zunimmt ... anderseits ist es auffallend, daß die kleinsten Moleküle alle schneller permeieren, als ihrer relativen Öllöslichkeit entspricht. In dieser Hinsicht hat also auch die Molekülgröße einen deutlichen Einfluß auf das Permeationsvermögen. Ob außerdem besonders große Moleküle wesentlich langsamer als mittelgroße Moleküle permeieren, geht dagegen nicht mit Sicherheit aus dem bisherigen Beobachtungsmaterial hervor. Sowohl die Lipoidlöslichkeit als auch — obwohl in geringerem Maße — die Molekülgröße der permeierenden Substanzen scheinen demnach für ihr Permeationsvermögen von Belang zu sein.

Welche Schlüsse ergeben sich hieraus für die Theorie der Plasmapermeabilität?

Es liegt nahe, aus dem konstatierten Parallelismus zwischen Öllöslichkeit und Permeationsvermögen den Schluß zu ziehen, daß die Plasmahäute der Chara-Zellen als einen wesentlichen Bestandteil Lipoide enthalten, die als Lösungsmittel in den großen Zügen mit dem Olivenöl übereinstimmen. Gerade in diesen Plasmahautlipoiden gelöst, würden die mittelgroßen und großen Moleküle durch die Plasmahaut zu permeieren haben, wogegen den kleinsten Molekülen außerdem noch ein anderer Weg — und zwar zwischen den Lipoidteilen — offen stände. Die Plasmahaut würde hiernach gleichzeitig als ein auswählendes Lösungsmittel und auch als Ultrafilter wirksam sein."

„Um die Auffassung von der doppelten Wirkung der Plasmahaut schlagwortartig zu kennzeichnen, wurde von Poljaervi[91]) die Benennung Lipoidfiltertheorie vorgeschlagen. Man könnte sagen, daß in der Lipoidfiltertheorie, die Lipoidtheorie Overton's und die Ultrafiltertheorie Ruhland's sich gegenseitig begrenzend und ergänzend zu einer harmonischen Einheit verschmolzen sind."

Die Permeabilität 16 verschiedener pflanzlicher Zellen für 7 verschiedene Nichtelektrolyte zeigt für jede Zelle dieselbe Permeabilitätsreihenfolge für die 7 untersuchten Stoffe.

„Wir kommen somit zu dem Schluß, daß es — trotz der zwischen den einzelnen Objekten bestehenden erheblichen Permeabilitätsunterschiede — doch möglich ist, die verschiedenen Permeabilitätstypen als quantitativ abgestufte Varianten desselben Grundtypus aufzufassen. Alle lassen sich, ohne den Tatsachen allzusehr Gewalt anzutun, auf das gemeinsame Schema der Lipoidfiltertheorie zurückführen.

Nun fragt es sich aber noch, wie man sich nach der Lipoidfiltertheorie den Bau der Plasmahäute vorzustellen hat?

Erfahrungen verschiedener Art[92]) sprechen dafür, daß die Plasmahäute nur wenige Molekülschichten dick sind. Vermutlich werden sie also größtenteils die für Grenzschichten auszeichnende Struktur besitzen, mit der uns die physikochemische Forschung der letzten 20 Jahre bekannt gemacht hat ... Vielleicht kommen die von Bungenberg de Jong und seinen Mitarbeitern studierten Phosphatiddoppelfilme als künstlich hergestellte Modelle der Plasmahaut in erster Linie in Betracht[93]) (vgl. Fig. 12).

[91]) Poljaervi, Acta bot. fenn. **4**, 1 (1928).
[92]) J. F. Danielli, J. Cell. Comp. Physiol. **7**, 393 (1936).
[93]) Protoplasma **24**, 198 (1935).

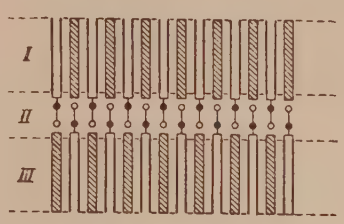


Fig. 12. Schematische Darstellung des Baues der Phosphatiddoppelfilme. I und III lipophile Zonen. II hydrophile Zone, positive und negative Ladungen enthaltend. Schattierte Flächen = Cholesterin, Triolein usw. Nach Bungenberg de Jong u. Bonner (14).

Leider scheinen bisher keine direkten Erfahrungen über die Durchlässigkeit derartiger Phosphatiddoppelfilme vorzuliegen, aber a priori liegt es nahe anzunehmen, daß sie den Forderungen der Lipoidfiltertheorie weitgehend entsprechen wird. Vermutlich werden nämlich die hydrophoben Teile der Doppelschicht lipoidlösliche Stoffe viel leichter durchlassen als lipoidunlösliche, wahrscheinlich können aber auch lipoidunlösliche Moleküle passieren, wenn sie nur genügend klein sind. Es scheint mir eine sehr aktuelle Aufgabe zu sein, experimentell zu entscheiden, wie weit die Durchlässigkeitseigenschaften der Phosphatiddoppelfilme denjenigen der lebenden Protoplasten entsprechen."

[NB. Aus den Messungen Langmuir's — Tabelle LXVI — berechnen wir für die Permeabilität des Zetylalkoholfilms für Wasser $\delta^* = 10^{-5}$. Bei einer Filmdicke von $d = 10^{-7}$ cm resultiert für den Permeationskoeffizienten $(\delta^* d) = 10^{-12}$ qcm/sec. Die Messungen Rideal's liefern für Ölsäurefilme etwa 100mal größere (δ^*) bzw. ($\delta^* d$)-Werte für H_2O.]

Schließlich erklärt Collander, in welchem Sinn von ihm das Wort „Plasmapermeabilität" verstanden wird:

„Unter Plasmapermeabilität verstehe ich einfach die Durchlässigkeit des Plasmas entweder für gelöste Stoffe, die unter dem Einfluß eines Konzentrationsgefälles bestrebt sind, durch das Plasma zu diffundieren, oder für Flüssigkeiten, die infolge eines Druckgefälles durch das Plasma getrieben werden. Es handelt sich also hier um Vorgänge, bei denen das Plasma dem Diffusions- oder Filtrationsstrom einen gewissen Widerstand leistet, sich aber sonst ganz passiv verhält. Aber bei der Stoffaufnahme und Stoffabgabe der lebenden Protoplasten handelt es sich nicht nur um eine solche Bremsung freiwillig verlaufender Ausgleichsvorgänge. Auch eine aktivere Betätigung der Protoplasten ist dabei häufig unverkennbar, und zwar besonders dann, wenn gelöste Stoffe dem Konzentrationsgefälle entgegen befördert werden, so daß Ungleichgewichte geschaffen oder vergrößert werden. Für diesen aktiven Stofftransport (im Gegensatz zu dem der inaktiven Plasmapermeabilität) hat

Overton bereits in den 90er Jahren den Ausdruck ‚adenoide Tätigkeit' geprägt. In neuerer Zeit haben besonders Hoagland[94]) und Steward[95]) die fundamentale Bedeutung der adenoiden Tätigkeit für die Salzaufnahme der Pflanzen dargetan, doch ist wohl kaum zu bezweifeln, daß auch gelöste Anelektrolyte häufig ziemlich unabhängig von den bestehenden Konzentrationsgefällen im Pflanzenkörper transportiert werden ... Der Mechanismus — oder die Mechanismen — dieser Vorgänge sind allerdings noch fast ganz unbekannt.

Ich glaube, daß die Bedeutung des Permeabilitätsproblems — im beschränkten Sinne des Wortes — häufig überschätzt worden ist. Wenn dieses Problem sich jetzt zu klären beginnt, finde ich dies erfreulich, nicht nur weil uns überhaupt die Klarlegung jedes wissenschaftlichen Problems befriedigt, sondern auch aus einem anderen Grunde: wenn die Plasmapermeabilität nicht mehr in so hohem Grade wie jetzt das Interesse der Zellforscher in Anspruch nimmt, dann wird hoffentlich an ihrer Stelle der adenoiden Tätigkeit mehr Aufmerksamkeit geschenkt werden. Ich glaube, das wäre ganz nützlich, denn gerade hier harren — nach meiner Auffassung — die wichtigsten, aber zugleich auch die schwierigsten Probleme des Stoffaustausches ihrer Lösung."

Vom Standpunkt des Botanikers aus gesehen mögen diese Bemerkungen Collanders richtungweisende Bedeutung besitzen.

Dem physikalischen Chemiker erscheint jedoch die sichere experimentelle Basis des Permeabilitätsproblems in bezug auf physiologische Membranen und mono- bzw. oligomolekulare Oberflächenfilme so schmal — man denke nur an die schwierige experimentelle Bestimmung der Dichte der Plasmahaut —, daß er vor einer Unterschätzung der am Permeabilitätsproblem noch zu leistenden „Kleinarbeit" nur warnen kann.

Zusammenfassung.

Die Arbeit gibt eine Übersicht über verschiedene Hohlraumsysteme, deren Permeabilität für gasförmige oder gelöste Stoffe — soweit es möglich ist — durch den Permeationskoeffizienten ($\delta^* d$) im cg^*s-System gemessen wird.

Folgende Systeme wurden behandelt:

I. Permeationen im homogenen System.

A. Diapermeationen.
1. Nitrozellulosemembranen (Manegold, Nowatke).
2. Gipsdiaphragma (Bunsen).
3. Bodensorten (Buckingham).
4. Hölzer (Leder, Pauspapier, Cellophan) (Narayanamurti).
5. Leder (Wilson).

B. In- und Expermeationen.
6. Gelatinegele (Friedmann).
7. Der Gerbvorgang (Stather, Stykan).
8. Die Verdampfung aus Kanälen und Löchern (Stefan, Huber).
9. Der Austrocknungsvorgang (Sherwood)
10. Der Emaniervorgang (Hahn).

II. Permeationen im heterogenen System.

A. Diapermeationen.
1. Gelatinegele (Hagenbach).
2. Gummi und Ballonstoffe (Graham, Kayser, Edwards, Caro, Frenzel).
3. Deckschichten für Ballonstoffe (Sager).
4. Zelluloseestermembranen (Northrop, Wosnessensky).
5. Farblackschichten (Wray).
6. Gläser (Urry, Sheng T'Sai, Wüstner, Lord Rayleigh).
7. Organische Festkörper (Lord Rayleigh, Krogh).
8. Mineralien (Urry, Lord Rayleigh, Wells, Hüfner).
9. Metalle (Sieverts, Schmidt, Deming, Holt, Winkelmann, Graham, Smithells, Lord Rayleigh).
10. Poröse Metalle (Warrick, Kultascheff).
11. Schutzhüllen für Thermoelemente (Roeser, Baukloh).

B. In- und Expermeationen.
12. Agargele (Tammann).
13. Zeolithe (Tiselius).

III. Diapermeationen durch Phasengrenzschichten.
1. Seifen- und Leinöllamellen (Exner, Pranghe).
2. Fest-flüssige Phasengrenzschichten (Brunner).
3. Flüssig-gasförmige Phasengrenzschichten (Lewis, Adeney, Davis, Langmuir, Rideal, Miyamoto). (Schmalfuß, Söllner, Langmuir, Bodenstein). (Modellbetrachtungen).
4. Pflanzenzellen (Huber, Höfler, Lucké, Collander, Bärlund).

Eine tabellarische Übersicht über die berechneten Permeationskoeffizienten und zusammenfassende Betrachtungen über den Mechanismus

[94]) Hoagland, Plant. Physiol. **11**, 471 (1936).
[95]) Steward, Ann. of Bot. **50**, 345 (1936).

der hier beschriebenen Permeationen wollen wir an dieser Stelle nicht geben, da dies am zweckmäßigsten erst nach Abschluß der Strukturberechnungen erfolgt, mit denen sich die folgenden Mitteilungen dieser Serie beschäftigen werden. Wir haben zwar schon an mehreren Stellen die Ansichten der Autoren über den Mechanismus der von ihnen untersuchten Permeationen kurz beschrieben, ohne aber auf den von Tiselius formulierten Materietransport infolge von Platzwechselvorgängen näher einzugehen. Wir werden dies noch nachholen und hoffen dann, genügend Material zusammengetragen zu haben, um es auf die drei wichtigsten Erscheinungsformen des Materietransportes: Strömung, Diffusion und Platzwechsel verteilen zu können.

Gelwasser in Skeletten und Makrokristallen.

Von D. Balarew. (Eingegangen am 28. März 1938.)

(Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Sofia.)

In einer Reihe meiner Arbeiten konnte ich zeigen, daß alle aus einer wässerigen Lösung abgeschiedenen Kristallsysteme in einem sehr allgemeinen Sinne einen Bau analog dem Bau der typischen Gele besitzen. Eine der wichtigsten Tatsachen, die diese Behauptung bestätigt, ist, daß alle diese Systeme sich bivariant entwässern und wiederwässern lassen[2]). Es war nun von Interesse, genauer zu verfolgen, inwieweit die bivariante Ent- und Wiederbewässerung mancher typischen Kristallsysteme analog der Ent- und Wiederbewässerung der typischen Gele verläuft.

Es wurde mit folgenden Präparaten gearbeitet:

1. Skelette von $BaSO_4$, dargestellt durch Ausfällen in dünnem Strahl einer m/5 $BaCl_2$- mit einer m/20 H_2SO_4-Lösung. Unter dem Mikroskop sehen die Skelettteilchen wie in Fig. 1 dargestellt ist aus.

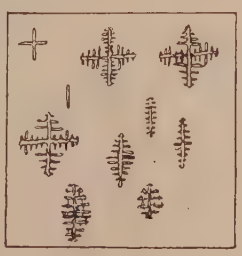


Fig. 1

2. Die erste Fraktion von Makrokristallen, abgeschieden aus einer Lösung: 250 ccm H_2O, 80 g NH_4Cl, 5 g $CoCl_2Aq$. Kantenlänge der Kristalle: 3—5 mm.

3. Dieselben Kristalle, aber zerrieben; Kantenlänge der Teilchen des Kristallpulvers: 0,2 bis 0,4 mm.

4. Die erste Fraktion von Makrokristallen, abgeschieden aus einer Lösung: 250 ccm H_2O, 80 g NH_4Cl, 5 g $FeCl_3Aq$. Kantenlänge der Kristalle: 5—10 mm.

5. Dieselben Kristalle (wie 4), aber zerrieben. Kantenlänge der Teilchen des Kristallpulvers: 0,2—0,3 mm.

6. Die erste Fraktion von Makrokristallen, abgeschieden aus einer Lösung: 250 ccm H_2O, 80 g NH_4Cl, 5 g $CoCl_2Aq$ und 5 ccm 33 proz. HCl.

7. Die erste Fraktion von Makrokristallen, abgeschieden aus einer Lösung: 250 ccm H_2O, 80 g NH_4Cl, 5 g $FeCl_3Aq$ und 5 ccm 33 proz. HCl.

Der Prozeß der Entwässerung und Hydratisierung dieser 7 Präparate wurde verfolgt nach den van Bemmelen'schen Methoden. In fünf Exsikkatoren waren angesetzt: P_2O_5, 98 Proz. H_2SO_4, 50 Proz. H_2SO_4, 30 Proz. H_2SO_4 und 10 Proz. H_2SO_4. Alle Exsikkatoren wurden in einen Thermostat (25°) gestellt, wobei die Schwefelsäure in den Exsikkatoren alle zwei Tage geschüttelt wurde.

Das praktische Gleichgewicht wurde innerhalb von ca. 7 Tagen erreicht. In jedem Exsikkator standen aber die Wägegläschen mit den verschiedenen Präparaten zwischen 15—20 Tage.

Jedes Präparat ging der Reihe nach von Exsikkator zu Exsikkator, und nach Beendigung der Reihe in umgekehrter Weise den Weg wieder zurück usw.

Über die 10 Proz. H_2SO_4 waren nur Präparate von $BaSO_4$ gestellt worden, da wegen der großen Wasserdampfspannung dieser Säure die anderen Präparate zerfließen.

Die Makrokristalle 2 und 6 blieben bei allen Ent- und Wiederbewässerungen unzerstäubt, durchsichtig und mit glänzenden Oberflächen. Die Präparate 4 und 7 blieben auch als ganze, unzerstäubte Kristalle erhalten, nur hatten die Oberflächen der letzteren ihren Glanz verloren. Die Präparate 3 und 5 blieben bis zu Ende der Untersuchungen staubförmig, nur erwiesen sich die

[1]) D. Balarew, Z. Kristallgr. (A) **89**, 268 (1934); **93**, 166ff. (1936).

[2]) D. Balarew, Kolloid-Beih. **32**, 304 (1932); **33**, 304 (1933).

einzelnen Kriställchen mit der Zeit als schwach miteinander verklebt.

Die Ergebnisse der so ausgeführten Untersuchungen sind graphisch in Fig. 2—10 dargestellt. Mit römischen Ziffern ist in diesen Figuren die Reihe der Kurven bei Ent- und Wiederbewässerung angezeigt, wie sie eine nach der anderen bei den Versuchen erhalten wurden.

Da der Unterschied zwischen der Wasserdampfspannung über den P_2O_5- und 98 Proz. H_2SO_4-Systemen zu klein ist und in dem Maßstab der Figuren nicht aufgetragen werden kann, so erscheint die Wasserdampfspannung über der 98 Proz. H_2SO_4 etwas höher als die Wasserdampfspannung über P_2O_5, welch letztere Dampfspannung auch nur bedingt als Null angenommen worden ist.

Der Wassergehalt ist in Prozenten berechnet nicht in bezug auf die vollkommen getrockneten Präparate, sondern in bezug auf die an Wasser ärmsten Präparate, die bei den Versuchen erhalten wurden. Die so ausgerechneten Prozente sind auf der Abszisse aufgetragen.

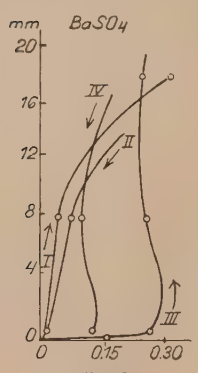


Fig. 2

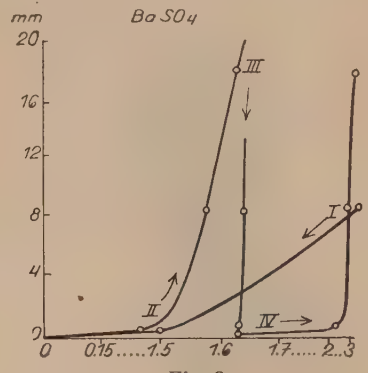


Fig. 3

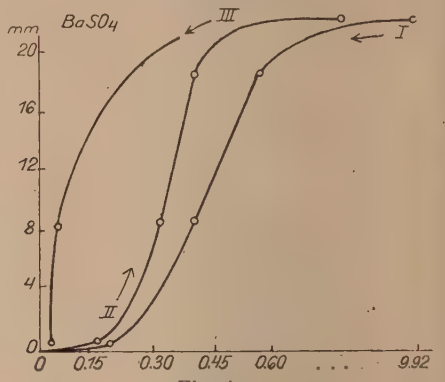


Fig. 4

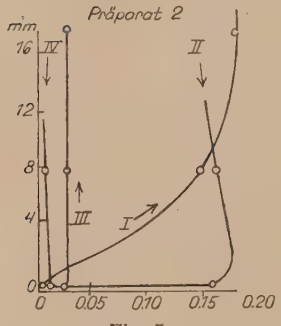


Fig. 5

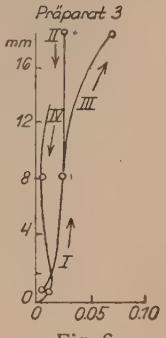


Fig. 6

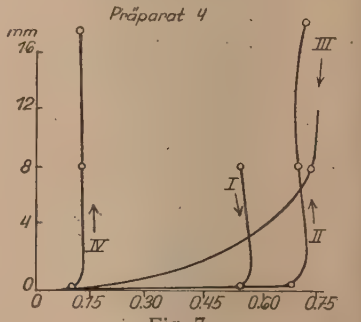


Fig. 7

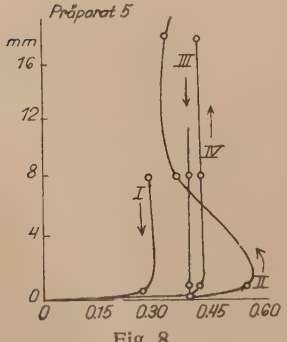


Fig. 8

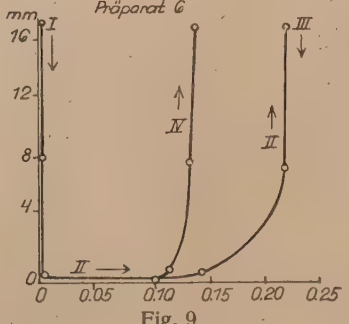


Fig. 9

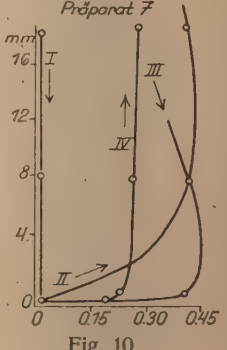


Fig. 10

Aus den in Fig. 2—10 dargestellten Ergebnissen ersieht man, daß die von mir untersuchten Skelette von $BaSO_4$ und die Makro- und „Mikro"-Kristalle von NH_4Cl, verunreinigt mit $CoCl_2$ und H_2O bzw. $FeCl_3$ und H_2O sich ent- und wiederbewässern nach Isothermen, die im allgemeinen analog sind den Isothermen der typischen Gele. Wir finden, daß alle Isothermen bivariant sind, daß bei manchen Präparaten bei einem bestimmten Wassergehalt die Isothermen der Ent- und Wiederwässerung zusammenfallen, bei einem anderen Wassergehalt jedoch nicht, daß der Gang der Isothermen von der vorangegangenen Bearbeitung der Systeme abhängt, speziell davon, ob das System früher sich in einem Raum mit größerer oder kleinerer Wasserdampfspannung befunden hat, und daß manche Kristallsysteme bereits im Verlauf dieser Versuche meßbare Veränderungen durch ihr Altern erleiden.

Man könnte hier einwenden, daß die bivariante Ent- und Wiederwässerung speziell der NH_4Cl-Makro- und „Mikro"-Kristalle nur im Zusammenhang mit der meßbaren äußeren Adsorption steht. Für das Vorhandensein einer solchen spricht die Tatsache, daß über einer verdünnteren H_2SO_4 die verunreinigten Salmiakkristalle zerfließen (siehe oben). Dieser Einwand wird durch folgende Umstände widerlegt:

Falls die äußere Adsorption des Wassers von entscheidender Bedeutung für die beobachteten Vorgänge wäre, so müßten die zerriebenen Makrokristalle von NH_4Cl (Präparate 3 und 5) entsprechend ihrer ca. 100mal größeren Oberfläche im Vergleich zu der Oberfläche der ganzen Kristalle (Präparate 2 und 4) ungefähr eine 100mal größere Menge von Wasser adsorbieren als die letzteren, ganzen Kristalle. Meine Ergebnisse zeigen aber das Umgekehrte: die zerriebenen Kristalle binden im allgemeinen eine kleinere Menge von bivariant gebundenem Wasser als die unzerriebenen.

Der zuletzt hervorgehobene Umstand steht in Übereinstimmung mit meinen Vorstellungen über die Natur des bivariant gebundenen Wassers in den verunreinigten NH_4Cl-Kristallen. Ich bin der Meinung, daß hier hauptsächlich das Wasser in Frage kommt, welches die im Innern der Kristalle adsorbierten Ionen bzw. Moleküle bzw. die inneren Oberflächen des Verwachsungskonglomerats hydratisiert, und erst an zweiter Stelle das typische Kapillarwasser[3]) des Realkristallsystems. Beim Zerreiben findet eine Zerstörung bzw. Verschwinden der inneren Räume statt, infolgedessen verschwindet auch eine Anzahl der innerlich adsorbierten Schichten und ein Teil des typischen Kapillarwassers als solches. Die Tatsache, daß die zerriebenen Kristalle von verunreinigten NH_4Cl-Kristallen bei meinen Versuchen im allgemeinen eine kleinere Menge von bivariant gebundenem Wasser enthalten, zeigt — im Sinne des soeben Gesagten — daß der Wassergehalt der unzerstört gebliebenen inneren Adsorptionsschichten und Räume mit typischem Kapillarwasser in den breiteren Kapillaren und Vakuolen der von mir untersuchten Kristallpulver im allgemeinen kleiner ist als die Menge des von diesen Pulvern äußerlich adsorbierten Wassers. Bei einem noch feineren Zerreiben wird vielleicht das Umgekehrte der Fall sein — das bivariant gebundene Wasser der Kristallpulver wird etwas größer werden als das der ganzen Kristalle.

Bei den $BaSO_4$-Skeletten liegt das bivariant gebundene Wasser umgekehrt hauptsächlich als Kapillarwasser des Systems vor.

Bei den von mir untersuchten Ent- und Wiederwässerungen nimmt außer dem äußerlich adsorbierten Wasser nur das Wasser teil, welches im allgemeinen in verhältnismäßig breiten Kapillaren in den inneren Adsorptionsschichten und als Kapillarwasser eingeschlossen ist. Das Wasser der engeren Kapillaren wird nur bei einem Baker'schen längeren Trocknen abgehen, analog dem Wasser z. B. der Steinsalzkristalle.

Nach Beendigung der Versuche, deren Ergebnisse in den Fig. 2—10 graphisch dargestellt sind, wurden alle Präparate in dem entsprechenden letzten Exsikkator im Laufe von eineinhalb Jahren stehengelassen und dann wieder ihre Ent- und Wiederwässerung verfolgt. Es hat sich gezeigt, daß sie auch nach dieser Zeit noch gelartig gebundenes Wasser enthalten.

Zusammenfassung.

Durch Verfolgung der Ent- und Wiederwässerung der Skelette von $BaSO_4$ und der durch $FeCl_3$, H_2O und $CoCl_2 \cdot H_2O$ verunreinigter Salmiakkristalle nach der van Bemmelen'schen Methode wurde festgestellt, daß der Gang der Isothermen dieser typischen Kristallsysteme ganz analog dem Gang der Ent- und Wiederwässerung der typischen Gele verläuft.

Diese Tatsache wurde erklärt auf Grund der Vorstellungen des Verfassers über den Bau der Realkristallsysteme als Verwachsungskonglomerate.

[3]) D. Balarew, Z. analyt. Ch. **101**, 167 (1935).

Anomale Adsorption bei photographischen Vorgängen.

Zweite Mitteilung.

Von Lüppo-Cramer (Jena). (Eingegangen am 6. April 1938.)

(Aus dem Universitäts-Institut für angewandte Optik.)

In einer ersten Arbeit unter diesem Titel[1]) wurde u. a. gezeigt, daß die Albert'sche Umkehrung (Entstehung eines positiven Bildes durch diffuse Nachbelichtung eines mit einem Oxydationsmittel behandelten latenten Negativs und darauffolgende Entwicklung) auf die einfachere Formel zurückzuführen ist, daß eine Platte, die an bestimmten Stellen belichtet und dann mit Bichromatmischung usw. behandelt wurde, weniger empfindlich gegenüber einer zweiten Belichtung an jenen Stellen geworden ist, die vorher schon Licht erhalten hatten.

Da diese Reaktion von großer Bedeutung für den photographischen Prozeß überhaupt ist, sie aber noch nicht genügend genau untersucht wurde, gebe ich in Fig. 1 einige Schwärzungskurven wieder, die den Tatbestand darstellen.

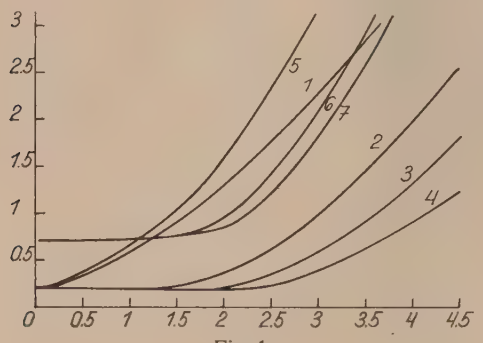


Fig. 1

Perutz's „Reproduktionsplatten normal" wurden mit einer mattierten 20-Watt-Lampe in 40 cm Entfernung [neben einer unbelichteten Kontrollplatte (1)] zuerst diffus belichtet, und zwar:

2. 5 Sekunden
3. 30 Sekunden
4. 120 Sekunden.

Die 4 Platten wurden dann 3 Minuten lang in Chromsäuremischung (20 g Bichromat, 1 Liter Wasser, 40 ccm konz. Schwefelsäure) gebadet und unter Zwischenschaltung eines 5 Minuten lang dauernden Bades von 10proz. Glaubersalzlösung (zur rascheren Verdrängung der Chromsäure aus der Gelatine) 1 Stunde lang gewaschen und getrocknet. Sodann wurden sie unter dem Graukeil des Densographen mit derselben Lichtquelle wie zuvor 10 Sekunden lang belichtet und in Eisenoxalat 6 Minuten lang entwickelt. Die den Vorbelichtungszeiten in ihren Nummern entsprechenden Kurven in Fig. 1 zeigen, wie mit zunehmender diffuser Vorbelichtung die Empfindlichkeit gegenüber der unbelichteten (aber auch mit Chromsäure behandelten!) Kontrollplatte 1 gewaltig abgenommen hat. Eine noch längere diffuse Vorbelichtung (5 bzw. 10 Minuten) änderte nicht viel mehr an den Kurven.

Die Kurven 5 bis 7 beziehen sich auf eine im übrigen gleiche Behandlung der Platten:

5. unvorbelichtet
6. 5 Sekunden } diffus vorbe-
7. 30 Sekunden } lichtet,

nur wurde hier anstatt in Eisenoxalat in Metolhydrochinon 4 Minuten lang hervorgerufen.

Wie ich schon in einer Untersuchung über den Albert-Effekt[2]) beobachtete, bringt der Eisenentwickler die Vorgänge deswegen reiner zum Ausdruck als die organischen Entwickler, weil er frei von dem bromsilberlösenden Sulfit ist, das hier als Keimbloßlegungsmittel wirkt[3]) und aus diesem Grunde, wie die Kurven 6 und 7 zeigen, eine starke Schleierbildung zur Folge hat. In der Tat ergaben sich auch ähnlich verlaufende Kurven wie 6 und 7, wenn die Keime vor der Entwicklung mit einer stark verdünnten Jodkaliumlösung (1:10000) bloßgelegt und darauf die Platten in Eisenoxalatlösung hervorgerufen wurden.

Dies ist in Fig. 2 dargestellt:

1. nicht vorbelichtet,
2. 5 Sekunden } diffus vorbelichtet.
3. 30 Sekunden }

Alle 3 Platten wurden nach der Behandlung mit der Chromsäuremischung und gründlichem Auswaschen erst wie oben belichtet, dann in der Jodidlösung 3 Minuten lang gebadet und in Eisenoxalat entwickelt. Man bemerkt auch hier den starken Schleier infolge der Keimbloßlegung in den Kurven 2 und 3 gegenüber der ganz klaren Kontrollplatte 1. In das Densogramm wurde zur

[1]) Lüppo-Cramer, Kolloid-Z. **83**, 83 (1938).

[2]) Lüppo-Cramer, Photogr. Korresp. **72**, 18 (1936).

[3]) Lüppo-Cramer, Grundlagen der photogr. Negativverfahren. In: Eder's Handb. Bd. II, 1 (Halle 1927), 599f.

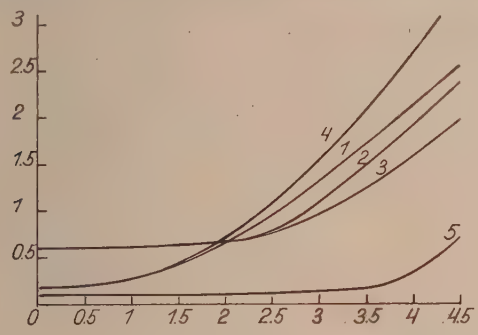


Fig. 2

Ergänzung der bisher beschriebenen Versuche auch noch die bloße Wirkung des Oxydationsmittels auf die ursprüngliche Platte mit eingezeichnet. Wegen der bekanntlich ungeheuren Desensibilisierung infolge der Reifungskeim-Zerstörung durch die Chromsäuremischung wurden hier die Platten durch Erhöhung des Abstandes von der Lichtquelle auf 4 m nur mit dem hundertsten Teil der Lichtmenge bestrahlt wie in den ersten Fällen und auch hier mit Eisen entwickelt. Kurve 4 zeigt die Schwärzung der ganz unbehandelten Ausgangsplatte, 5 dieselbe nach der Behandlung mit Chromsäure.

In den Erörterungen über die beschriebene Empfindlichkeitsverringerung des Bromsilbers durch diffuse Vorbelichtung und darauffolgende Oxydation der Keime wurde gelegentlich von S. E. Sheppard auch darauf hingewiesen, daß in Anbetracht der Reifungskeime in der Bromsilbergelatine wohl auch die Tatsache mit in Betracht zu ziehen sei, daß diese zum Teil ja aus Silbersulfid bestehen. Demgegenüber ist zunächst zu sagen, daß die Albert'sche Umkehrung, die ja nur ein besonderer Fall jener Reaktion ist, gar nicht an Gelatineplatten, sondern an Kollodium-Emulsionen entdeckt wurde, bei denen schwefelhaltige Reifungskeime überhaupt nicht vorhanden sind. Ganz eindeutig sprechen aber in dieser Beziehung völlig bindemittelfreie Platten.

Es wurden bindemittelfreie Bromsilberplatten nach dem Verfahren von Ollendorf und Rhodius mit einer kleinen zweckmäßigen Abänderung[4]) hergestellt und diese nach diffusen Vorbelichtungen mit einer nicht vorbelichteten, mit Chromsäure wie oben behandelten und auch mit einer überhaupt nicht vorbehandelten Kontrollplatte sensitometrisch verglichen. Es wurde auch hierbei in Eisenoxalatlösung entwickelt, die aber natürlich gegenüber den für Gelatineplatten gebräuchlichen hochkonzentrierten Lösungen in ihrer Reduktionskraft wesentlich herabgesetzt werden mußte, um schleierfrei zu arbeiten. Es erwies sich folgende Mischung als zweckentsprechend:

20 ccm der üblichen konzentrierten Kaliumoxalatlösung 1:3, 40 ccm Wasser, 10 ccm Eisenvitriollösung 1:3, 10 ccm Bromkaliumlösung (10 Proz.); Entwicklungsdauer 45 Sekunden.

Die diffuse Vorbelichtung der bindemittelfreien Platten erfolgte mit 100 Watt-Lampe in 40 cm Entfernung. Die nicht vorbelichtete, aber mit Chromsäure behandelte Platte zeigte gegenüber der überhaupt nicht vorbehandelten Ausgangsplatte überhaupt keine Empfindlichkeitsverringerung, weil auf den bindemittelfreien Platten ja keine Reifungskeime vorhanden sind, die zerstört werden könnten. Diese Platten zeigten bei der Belichtung unter der Eder-Hecht-Skala (30 Sekunden bei der gleichen Lichtquelle wie zuvor) 82°. Die 30 Sekunden lang diffus vorbelichtete Platte zeigte dagegen nur 68°, die nach 5 Minuten langer Vorbelichtung 62°. Die Empfindlichkeitsverringerung durch Vorbelichtung findet also auch auf bindemittelfreien Schichten statt und ist somit nicht an die Nebenreaktionen gebunden, die möglicherweise von dem Bindemittel herrühren könnten. Das Gleiche gilt übrigens vom Sterry-Effekt, den auch die bindemittelfreien Platten ergaben, wenn auch nicht in so ausgeprägtem Maße wie die Gelatineschichten.

Zusammenfassung.

Die auf anomaler Adsorption der Silberkeime des latenten Bildes durch das Halogensilber beruhende Albert'sche Bildumkehrung läßt sich auf die einfachere Formel bringen, daß eine Platte, die an bestimmten Stellen belichtet und dann mit einem Oxydationsmittel behandelt wurde, weniger empfindlich gegenüber einer zweiten Belichtung an den Stellen geworden ist, die vorher schon belichtet waren. Diese Reaktion wird an Schwärzungskurven näher erörtert. Da die gewöhnlichen Entwickler stets das bromsilberlösende Sulfit enthalten, das infolge von Keimbloßlegung störende Schleier erzeugt, ist es zweckmäßig, mit Eisenoxalat hervorzurufen. Da auch bindemittelfreie Bromsilberplatten jene Reaktionen ergeben, so ist die Vermutung, daß die in den Gelatineplatten vorhandenen Reifungskeime, die zum Teil aus Schwefelsilber bestehen und dadurch möglicherweise eine Rolle bei den erörterten Anomalien spielen könnten, nicht begründet.

[4]) Kolloid-Z. 79, 219 (1937), Fußnote 20.

Entmischung von Emulsionen.

Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von D. F. Cheesman und A. King (London).

Von Ernst Nagelstein (Genf). (Eingegangen am 23. April 1938.)

In ihrem Beitrag zur Auffindung eines Gesetzes für die Entmischung von Emulsionen stellten Cheesman und King[1]) eine „fortgesetzte Änderung der Stabilität bei aufeinanderfolgenden Emulgierungen" fest. Sie nahmen als Grund dafür eine Alkaliabgabe aus den verwendeten Glasapparaten an und stützten diese Annahme durch Werte an Emulsionen, die drei Monate in Glasgefäßen belassen worden waren.

Bei eigenen Versuchen wurde allerdings noch ein anderer, wichtigerer Faktor als maßgebend für die Reproduzierbarkeit aller Versuche an Emulsionen gefunden. Es ist dies die Abhängigkeit der Stabilität einer Emulsion von der Menge und dem Verteilungsgrade der eingeschlossenen Luft. Diese kann

a) rein mechanisch beim Aufwärtsströmen eine Entmischung einer flüssigen Emulsion herbeiführen. Dabei hängt die Aufwärtsgeschwindigkeit von der Größe der Luftblasen und den physikalischen Konstanten der die Emulsion bildenden Körper ab;

b) die eingeschlossene Luft kann bei länger dauernden Versuchen, und insbesondere wenn die Temperatur nicht streng konstant gehalten wird, durch wiederholte Verdampfung und Kondensation Konzentrationsgefälle und damit Stabilitätsänderungen verursachen.

Cheesman und King hatten nun fast ideale Bedingungen zur Einverleibung unkontrollierbarer Luftmengen in ihre zu messenden Emulsionen.

Die eigenen Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß die Emulsionen im Vakuum hergestellt wurden. Die an diesen ermittelten „Stabilitätswerte" ließen sich reproduzieren. Wenn schnell und genau gearbeitet wird, so sind die Fehler infolge Verdampfung vernachlässigbar klein.

Der Einfluß der Alkaliabgabe aus dem Glas steht außer Zweifel, wie Versuche an Emulsionen ergaben, die während 12 Monaten parallel in Metall- und Glasgefäßen aufbewahrt wurden. Hierbei konnte sogar nachgewiesen werden, daß die Qualität des Glases eine entscheidende Rolle spielt.

Über die Untersuchungen über den Einfluß der eingeschlossenen Luft auf die Stabilität von Emulsionen wird der Verfasser später berichten.

[1]) D. F. Cheesman und A. King, Kolloid-Z. 83, 33 (1938).

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Die Herstellung kolloider Präparate anorganischer Stoffe mit Hilfe hydrophiler Kolloide (Schutzkolloide).*)

(Schluß)

Von Erich Hoffmann (Wien). (Eingegangen am 6. Februar 1938.)

d) Tragant.

Geeignet zur Herstellung von Bleiweiß, Silber. Die allgemeinen kolloidchemischen Eigenschaften des Tragantschleims untersuchten A. Gutbier, J. Huber und Z. Krivess (63). Tragant ist das schleimige Sekret verschiedener Arten von Astragalus. Die Schleimlösung wird nach verschiedenen Verfahren durch Extraktion mit Wasser bereitet.

Silber. A. Gutbier und W. Wüterich (95) stellten fest, daß man, um kolloide Silberlösungen zu erhalten, kein eigenes Reduktionsmittel zufügen muß, da der Tragantschleim Stoffe enthält, die reduzierend wirken. Die Reduktion geht am besten bei einer Konzentration von 0,5 Proz. Tragantschleim und in ammoniakalischer Lösung vor sich. Die Flüssigkeit ist nach 2 Tagen tief dunkelrotbraun in der Durchsicht und dunkelbraun in der Aufsicht. Dialysierte Systeme sind beständiger als undialysierte. Durch Eintrocknen über konzentrierter Schwefelsäure kann man reversible Systeme erhalten, die bis zu 52 Proz. Silber enthalten. Durch fraktionierte Fällung mit Alkohol ist es gelungen, absolut reversible Systeme mit einem Gehalt von ca. 80 Proz. Silber herzustellen.

Bleiweiß. Tragant wird auch als Schutzkolloid bei der Gewinnung von Bleiweiß verwendet (19) (siehe auch unter Id).

e) Semen Psylii, Flohsamenschleim.

Geeignet zur Herstellung von Selen, Tellur, Wismut. A. Gutbier, J. Huber und E. Kuhn (64) untersuchten die Verwendbarkeit von Flohsamen-

*) Der erste Teil findet sich: Kolloid-Z. 83, 221 (1938).

schleim als Schutzkolloid. Herstellung des Extraktes. Der Samen wird mit Chloroformwasser extrahiert. Die strohgelben bis dunkelbernsteingefärbten Extrakte sind zäh, aber klar. Der Chloroformzusatz dient als Stabilisator und behindert gleichzeitig die Entwicklung von Pilzkulturen. Rein wässerige Extrakte sind verhältnismäßig wenig beständig. Nach etwa 2—3 Tagen bilden sich an ihrer Oberfläche ringförmige Trübungen, die langsam zunehmend sich in Schlieren verwandeln und nach und nach senkt sich ein Sediment zu Boden. Durch den Zerfall beim Altern nimmt der Gehalt an kolloid gelöster Substanz ab.

Selen. A. Gutbier, J. Huber und P. Eckert (65) untersuchten die Verwendbarkeit des Flohsamenschleims für die Herstellung von kolloiden Selenpräparaten. Die Bildung des kolloiden Selens wurde in Gegenwart von Flohsamenschleimextrakt durch Reduktion von seleniger Säure mit Hydrazinhydrat bei 40° vollzogen. Es gelingt mit Leichtigkeit, je nach den Konzentrationsbedingungen und dem Grad der Reduktion, Systeme zu bereiten, die im durchfallenden Licht gelb, gelbrot, zinnoberrot, korallenrot, blutrot und auch blaurot sind. Die Präparate besitzen teils Oberflächenschimmer, teils sind sie im auffallenden Licht vollkommen klar. Um haltbar zu sein, müssen die reduzierten Systeme dialysiert werden. Das Optimum der Schleimkonzentration, in dessen Gegenwart das Kolloid erzeugt werden soll, liegt zwischen 0,2—0,3 Proz. Das durch Flohsamenschleim geschützte Selen ist negativ geladen. Unterwirft man die Präparate bei 110 Volt Spannung der Elektrophorese, so treten an der Anode flockige Ausscheidungen auf, die im frischen Zustand in Wasser wieder löslich sind. Die kolloiden Selenlösungen kann man mittels Elektrodialyse bis auf ca. 1 Proz. anreichern, doch sind solche konzentrierte Systeme wenig beständig. Mit Flohsamenschleim geschützte Präparate, welche die Dialyse gut überstanden haben, sind beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur ganz außerordentlich beständig. Einige der Präparate hielten sich bis zu $8^1/_2$ Jahren. Die Systeme vertragen Filtration durch Leinen oder Glaswolle, Kochen unter Rückfluß, und sogar Konzentrierung über freiem Feuer. Beim Eindunsten auf dem Wasserbad hinterlassen die flüssigen Sole rote Rückstände, von denen die an Selen ärmeren von lauwarmem Wasser beinahe restlos, die an Selen reicheren nur zu einem geringen Teil wieder aufgenommen werden. Feste Kolloide mit sehr weitgehender bis absoluter Wiederverteilbarkeit können durch Eindunsten über konzentrierter Schwefelsäure gewonnen werden. Durch Fällung mit absolutem Alkohol kann man das kolloide Selen ebenfalls anreichern.

Tellur. A. Gutbier, J. Huber und P. Eckert (96) stellten durch Reduktion von Tellursäure mit Hydrazinhydrat kolloide Tellurlösungen her. Sie gleichen weitgehend den Selenpräparaten, doch konnten festes, in Wasser lösliches Tellur nicht hergestellt werden.

Wismut. Flohsamenschleim kann auch als Schutzkolloid zur Herstellung von kolloidem Wismutselen verwendet werden (siehe Ia).

f) Cetraria islandica, isländisches Moos.

Geeignet zur Herstellung von Gold, Palladium. A. Gutbier (97) stellte die Extrakte von isländischem Moos folgendermaßen her. Das Präparat von isländischem Moos wird mit kaltem Wasser und mit 2proz. K_2CO_3-Lösung gewaschen, schließlich wird am Wasserbade digeriert. Die so in Lösung gegangenen Kolloidstoffe werden mit Alkohol gefällt und abfiltriert. Die Substanz, die man auf diese Weise gewinnt, stellt eine hellbraune, weiche und elastische, noch etwas feuchte, grobpulverige und amorphe Masse dar, die mit reinem Wasser bei Zimmertemperatur ein homogenes System bildet.

Gold. A. Gutbier, J. Huber und E. Kuhn (66) untersuchten die Schutzwirkung von isländischem Moos gegenüber Goldsolen. Eine Goldchlorid- und eine Schutzkolloidlösung werden vermischt und mit Hydranzinhydrat reduziert. Man kann Systeme in allen bekannten Farbtönungen herstellen, karminrot, rotviolett, violett, violettblau, blauviolett, blau und grün. Die kolloiden Goldlösungen lassen sich bei geeigneter Verdünnung beliebig oft durch jedes Filter gießen und können beliebig lange Zeit gekocht und auch ziemlich weitgehend eingeengt werden, ohne eine Spur von Zerstörung aufzuweisen. Durch Alkohol können die Lösungen gefällt werden. Man gewinnt so weiche und elastische Präparate, die sich zwischen den Fingern leicht zerreiben lassen und sich durch große Beständigkeit auszeichnen. Produkte dieser Art waren noch nach $^3/_4$ Jahren in Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich. Man kann feste Präparate gewinnen, die bis zu 82 Proz. Gold enthalten.

Palladium. Kolloide Palladiumpräparate wurden von A. Gutbier, J. Huber und E. Kuhn (67) folgendermaßen gewonnen. Es wurden Gemische von Palladochlorid und Moosextrakt hergestellt und durch tropfenweise hinzugefügtes Hydrazinhydrat reduziert. Die Lösungen werden durch absoluten Alkohol gefällt. Die Niederschläge sind schwarz und behalten ihre Farbe auch beim Trocknen bei. Sie sind in Wasser löslich. Man kann lösliche Präparate bis zu einem Gehalt von 70 Proz. Palladium herstellen.

g) Semen Lini, Leinsamen.

Geeignet zur Herstellung von Gold, Quecksilber, Silber. A. Gutbier, J. Huber und E. Kuhn (68) untersuchten die kolloidchemischen Eigenschaften des Leinsamenschleims. Die haltbarsten Extrakte gewinnt man, wenn man die Samen bei Zimmertemperatur extrahiert, die Lösung mit Alkohol versetzt, den entstehenden Niederschlag abfiltriert und noch einmal mit in Chloroform gesättigtem Wasser löst und schließlich noch mit Salzsäure behandelt.

Gold. A. Gutbier, J. Huber und E. Kuhn (69) stellten mit Hilfe des Leinsamenschleims Goldsole durch Reduktion von Goldchlorid mittels Hydrazinhydrats her. Die reduzierten Systeme wurden dialysiert. Die Haltbarkeit der dialysierten Systeme ist recht gut. Beim Eindunsten der kolloiden Lösungen im Exsikkator über Schwefelsäure wurden dunkelblauviolette Rückstände erhalten. Sie lösen sich in Wasser restlos zu violettstichig, blauen, kolloiden Systemen. $^1/_{10}$ n Salzsäure bewirkt Koagulation, die teilweise reversibel ist. $^1/_{10}$ n Kalilauge bewirkt nach 7 Tagen keine Veränderung.

Silber. Dieselben Autoren (70) haben auch Silbersole mittels Leinsamenschleims als Schutzkolloid durch Reduktion von verdünnter Silbernitratlösung mit Hydrazinsulfat hergestellt. Je nach den Konzentrationsbedingungen der zugesetzten Stoffe und der Temperatur lassen sich Sole mit den verschie-

densten Farben herstellen. Die Sole lassen sich über Schwefelsäure eindunsten. Man erhält feste Systeme, die in Wasser wieder zerteilbar sind. Die günstigste Schutzkolloidkonzentration beträgt 0,2 Proz. Mit $Na_2S_2O_4$ als Reduktionsmittel hergestellte Sole sind weniger beständig.

Quecksilber. Kolloides Quecksilber wurde von Gutbier, Huber und Kuhn (71) durch Reduktion von Quecksilberchlorid mittels Hydrazinhydrat in Gegenwart von Leinsamenschleim als Schutzkolloid hergestellt. Der Leinsamenschleim vermag kolloides Quecksilber sehr weitgehend zu schützen. Bei der Dialyse neigen hochkonzentrierte Systeme zur Koagulation. Bei der Filtration durch Papier oder Glaswolle nehmen die Sole an Beständigkeit ab. Die dialysierten Kolloide sind durchschnittlich 3—4 Wochen haltbar, und zwar etwa 8 Tage lang absolut unverändert. Die hochprozentigen Sole sind in der Durchsicht tiefbraun und hellen ihre Farbe mit abnehmender Quecksilberkonzentration über braungelb nach gelb auf. Die Sole sind gegen Temperaturerhöhung außerordentlich empfindlich. Beim Eindunsten im Vakuum kann man reversible Systeme nur dann erhalten, wenn das Schutzkolloid in starkem Überschuß vorhanden ist.

h) Semen Cydoniae, Quittensamen.

Geeignet zur Herstellung von: Gold, Platin, Quecksilber, Silber. A. Gutbier und Wagner (72) untersuchten die Brauchbarkeit des Schleimes von Quittensamen als Schutzkolloid. Die Samen werden zwischen 30° und 50° mit reinem oder chloroformhaltigem Wasser extrahiert und über Glaswolle filtriert.

Silber. Zu kolloiden Silberpräparaten gelangten die Verfasser durch Reduktion von Silbernitrat mit Hydrazin in Gegenwart des Quittenschleims. Dampft man die kolloiden Systeme ein, so erhält man ein festes, in Wasser kolloid lösliches Produkt, das bis zu ca. 23 Proz. Silber enthält. Die Reduktion geht auch ohne Hydrazin im Sonnenlicht vor sich.

Gold. Kolloides Gold erhält man in recht beständiger Lösung durch Reduktion von Goldchlorid mit Hydrazinhydrat. Läßt man die Präparate eindunsten, so erhält man feste kolloid lösliche Produkte, die bis zu 58 Proz. Gold enthalten.

Platin. Kolloide Platinlösungen erhält man gleichfalls in Gegenwart von Quittenschleim durch Reduktion von Platinchlorid mit Hydrazinhydrat. Durch Eindunsten am Wasserbad kann man feste kolloid lösliche Produkte, die bis zu 26 Proz. Platin enthalten, gewinnen.

Quecksilber. Zu haltbaren kolloiden Quecksilberprodukten kommt man, wenn man Quecksilberchlorid mit $Na_2S_2O_4$ in Gegenwart von Quittenschleim reduziert. Durch Eindunsten kann man feste Produkte, die bis zu 17,5 Proz. Quecksilber enthalten, herstellen.

i) Tubera Salep.

Geeignet zur Herstellung von: Antimon, Arsen, Silber. A. Gutbier und N. Kräutle (73) untersuchten die Eigenschaften des Salepschleims als Schutzkolloid. Der Salepschleim wird aus den Wurzelknollen verschiedener Orchideenarten gewonnen. Die Knollen werden, nachdem sie im siedenden Wasser abgebrüht wurden, getrocknet. Sie sind hornartige, durchscheinende Gebilde von länglicher Gestalt. Die Schleimlösungen werden am besten durch Extraktion der Knollen mit Wasser, dem Chloroform und etwas Glyzerin zugesetzt wurde, bereitet.

Antimon. Zur Herstellung von kolloiden Antimonlösungen eignet sich Salepschleim als Schutzkolloid recht gut. 1 proz. Salepschleimlösung wird mit 0,1 molarer Brechweinsteinlösung gemischt, $Na_2S_2O_4$ als Reduktionsmittel zugegeben und schließlich noch etwas Salzsäure tropfenweise zugefügt. Wenn die Farbe der dunkelblauen Flüssigkeit sich nicht mehr ändert, so wird mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag ist, so lange er noch alkoholfeucht ist, in Wasser löslich. Die sekundären kolloiden Lösungen können durch Eindampfen auf dem Wasserbade zu festen kolloid löslichen Produkten eingedampft werden, die ca. 9,8 Proz. Antimon enthalten.

Arsen. Arsenige Säure wird in Gegenwart von Salepschleim durch $Na_2S_2O_4$ zu rötlichbraunen Lösungen von kolloidem Arsen reduziert. Diese Lösungen können mit Alkohol gefällt werden. Solange der Niederschlag noch alkoholfeucht ist, löst er sich in Wasser kolloid auf, diese Lösungen werden durch Dialyse gereinigt und können dann auf dem Wasserbade eingedampft werden. Sie liefern dabei schön metallisch glänzende, braunschwarze Lamellen, die vom Wasser vollständig aufgenommen werden. Die Farbe der entstehenden kolloiden Lösung ist in der Durchsicht dunkelbraunrot, in der Aufsicht schmutzigbraun.

Silber. Kolloide Silberlösungen werden durch Reduktion von $AgNO_3$ durch $Na_2S_2O_4$ in Gegenwart von Salepschleim bereitet. Die so hergestellten Systeme sind auch undialysiert sehr beständig und stellen dunkelbraune Flüssigkeiten dar, die ihre Farbe nach einigen Tagen Stehens nach rotbraun bis braunviolett verändern. Anstatt mit $Na_2S_2O_4$ zu reduzieren, kann man die Reduktion durch Belichtung vornehmen. Gemische von Silbernitrat mit Salepschleim färben sich auf Zusatz von NaOH zuerst gelbbraun, später schwarzbraun und liefern beim Erwärmen auf dem Wasserbade rotbraunes kolloides Silber. Die Lösungen kann man auf dem Wasserbade eindampfen und man erhält so blauschwarze, metallisch glänzende Lamellen, die bei einem Silbergehalt von 51 Proz. Silber von kaltem Wasser leicht und rückstandslos zu Lösungen von kolloidem Silber aufgenommen werden.

k) Saponin.

Geeignet zur Herstellung von: Gold, Selen. A. Gutbier, J. Huber und R. Haug (79) untersuchten die Eigenschaften von Saponin als Schutzkolloid. Saponin ist ein Glukosid und findet sich in Wurzeln (Senega), Rinden (Quillaja, Guajacum) und Blättern (Guajac) vor. Saponine lassen sich ähnlich wie Eiweißkörper aussalzen, ihre wässerigen Lösungen diffundieren schwer und sie besitzen die Eigenschaft, seifenartig zu schäumen.

Gold. Kolloide Goldlösungen erhält man durch Reduktion von Goldchlorid mit Hydrazinhydrat. Die so dargestellten Systeme sind , je nach den Versuchsbedingungen, rotviolett, violettrot, violettblau, blauviolett und blau. Durch Fällung mit Alkohol kann man zu festen kolloid löslichen Produkten gelangen, die bis zu ca. 31 Proz. Gold enthalten.

Selen. A. Gutbier und M. Rhein (75) untersuchten die Brauchbarkeit des Saponins zur Herstellung von kolloiden Selenlösungen. Gemenge von Saponin und Selendioxydlösung werden sofort nach ihrer Bereitung durch in größeren Pausen und immer

tropfenweise hinzugefügtes Hydrazinhydrat bei gewöhnlicher Temperatur reduziert. Je nach der Selendioxydkonzentration der Ausgangslösung und dem Reduktionsgrad lassen sich Flüssigkeiten gewinnen, die gelb, zinnoberrot, leuchtend rot, und auch blaustichig rot sind. Letztere sind nur von kurzer Lebensdauer. Präparate, die die Dialyse gut überstanden haben, sind, bei Zimmertemperatur in Glasstöpselflaschen aufbewahrt, lange Zeit beständig. Die dargestellten Selenpräparate hatten eine Konzentration von 0,008—0,07 Proz. Durch Eindunsten auf dem Wasserbad bei 40—50° erhält man feste Produkte, die bis zu 54 Proz. Selen enthalten und in Wasser kolloid löslich sind. Ihre Lebensdauer ist recht befriedigend.

l) Semen ceratiniae siliquae, Johannisbeersamen.

Geeignet zur Herstellung von Selen. Schleim von Johannisbeersamen als Schutzkolloid wurde von Locher, Kreidl und Gutbier (76) untersucht. Die Kerne werden zerstoßen und bei 50—60° 3 Tage lang in mit Chloroform gesättigtem Wasser extrahiert. Der dickflüssige Extrakt wird über Zellstoff filtriert. Die Extrakte sind klar und bernsteingelb bis gelbbraun.

Selen. Gutbier (76) versuchte kolloide Selenlösungen mit Johannisbeerschleim als Schutzkolloid herzustellen. SeO_2 wurde in Gegenwart von Johannisbeerschleim mittels Hydrazinhydrat bei 40° reduziert. Die Beständigkeit der so erhaltenen Systeme ist nicht sehr groß. Es gelang auch nicht, feste Produkte, die längere Zeit ihre Löslichkeit beibehalten hätten, herzustellen.

m) Karragheen.

Geeignet zur Herstellung von Silber. A. Gutbier und J. Huber (98) untersuchten die kolloidchemischen Eigenschaften des Extraktes von Karragheen. Die Lösungen wurden durch Extraktion mit Wasser hergestellt.

Silber. A. Gutbier, A. Wolf und A. Kiess (39) stellten kolloide Silberlösungen durch Reduktion von Silbernitrat mittels Hydrazinhydrat in Gegenwart von Karragheenschleim her, die recht beständig sind. Feste kolloid lösliche Produkte mit zufriedenstellender Reversibilität konnten nicht hergestellt werden.

III. Verschiedene andere als Schutzkolloide empfohlene Stoffe.

a) Stärke, Dextrin, xanthogensaure Stärkeverbindungen, Amylose.

Geeignet zur Herstellung von: Bleiweiß, Bleioxyd, Kupferoxyd, Eisenoxyd, Silber, Thoriumdioxyd.

Silber. A. Gutbier und E. Weingärtner (77) untersuchten die Eignung von Stärke als Schutzkolloid. Sie verwendeten für ihre Versuche wasserlösliche Stärke. Durch Reduktion von Silbernitrat mittels Hydrazinhydrat bei gewöhnlicher Temperatur erhält man schöne rehbraune Systeme, die über konzentrierter Schwefelsäure eingedunstet, einen schönen dunkelbraunen, glasartigen Rückstand bilden, der, mit kaltem Wasser in Berührung gebracht, aufquillt und sich in heißem Wasser bis auf Spuren wieder zum Kolloid zerteilen läßt. An Stelle des Hydrazinhydrats kann man auch $Na_2S_2O_4$ zur Reduktion verwenden. Die so dargestellten Sole können über Schwefelsäure eingetrocknet werden. Sie sind vollkommen reversibel. Ein Nachteil der Stärke als Schutzkolloid ist, daß man keine hochkonzentrierten, festen, kolloid löslichen Silberpräparate herstellen kann.

Gold. Auch Goldsole kann man mit Hilfe von Stärke darstellen. Die Sole sind nicht sehr beständig, doch vor der Einwirkung von Elektrolyten geschützt.

Nach einem Patent von L. Lilienfeld (78) kann Dextrin und Stärke als Schutzkolloid bei der Herstellung kolloider Lösungen von Emulsionen, Desinfektionsmitteln, Arzneimitteln, Einreibungsflüssigkeiten, Kosmeticis usw. verwendet werden.

Sichel und E. Stern (79) verwenden xanthogensaure Stärkeverbindungen als Schutzkolloide bei der Herstellung kolloider Lösungen von Metalloxyden und Metallen.

Bleiweiß. Dextrin wird auch als Schutzkolloid bei der Bleiweißgewinnung verwendet (19) (siehe auch Id).

Blei-, Kupfer-, Eisenoxyd. C. Gropengiesser (80) gibt folgendes Verfahren zur Herstellung der Oxyde, der Schwermetalle, z. B. Pb, Cu, Fe, an. Die Oxyde werden in Gegenwart von Dextrin als Schutzkolloide durch Mahlen in einer Kugelmühle in haltbare Hydrosole übergeführt. Dem Dextrin können auch noch geringe Mengen von Glyzerin und Glukose zugeführt werden. Beispiel: Zur Herstellung einer Lösung mit 0,21 Proz. Blei als Oxyd wird eine Mischung von 100 Teilen PbO, 100 Teilen Dextrin und 100 Teilen Glyzerin 48—73 Stunden unter langsamem Wasserzusatz in der Kugelmühle gemahlen.

Thoriumdioxyd. Die Chemische Fabrik von Heyden A. G. (81) ließ sich ein Verfahren zur Desensibilisierung von kolloiden ThO_2-Lösungen durch Amylose patentieren. Die Amylose wird durch Kochen von Reisstärke mit Oxalsäure und Wasser bei 115 bis 120° im Autoklaven hergestellt. Dann wird noch dialysiert und durch Eindampfen konzentriert. Die mit Schutzkolloid versetzte ThO_2-Lösung wird neutralisiert. (Ref. nach dem Chem. Zbl.)

b) Abfallmassen aus Zuckerraffinerien, Zersetzungsprodukte von Zuckern.

Geeignet zur Herstellung von: Antimon, Eisen, Kobalt, Kupfer, Nickel, Quecksilber, Wismut. Nach einem amerikanischen Patent von Fr. Wileoxon (82) kann man kolloide Metalle, z. B. Kupfer, durch Behandlung reduzierbarer Kupferverbindungen wie $Cu(OH)_2$, $CuSO_4$ in Gegenwart von Alkali bei Temperaturen oberhalb 100° durch Behandlung mit Abfallmassen von Zuckerraffinerien gewinnen. A. F. Erdenbrecher (83) beschreibt die Herstellung von Metallsolen bzw. Gelen mit Ausnahme der Alkali- und Erdalkalimetalle durch Reduktion der Metallsalze mit Reduktionsmitteln, die gleichzeitig als Schutzmittel wirken. Ein solches Reduktionsmittel sind die durch die thermische Zersetzung in Gegenwart von Alkalien erhaltenen Produkte oder deren Oxydationsprodukte in Form ihrer Alkalisalze. Verf. beschreibt die Herstellung von kolloidem Silber, Kupfer, Gold, Wismut, Antimon, Nickel, Kobalt, Eisen usw. Siehe auch A. F. Erdenbrecher (84) über die Zersetzung der Saccharose und die Verwendung der Zersetzungsprodukte zur Darstellung kolloid löslicher Metalle. (Ref. nach dem Chem. Zbl.)

c) Wollfett.

Geeignet zur Herstellung von: Platinhydroxydul, Palladiumhydroxydul, Rhodiumhydr-

oxyd, Osmiumhydroxyd, Wismut, Wismuthydroxyd, Wismutsulfid, Wismutsulfojodid. Kuhn und Pirsch stellten kolloide Präparate von $Bi(OH)_3$, BiSJ und Bi_2S_3 in Sesamöl mit Wollfett als Schutzkolloid her. Bei der Herstellung der Präparate verfahren sie folgendermaßen. Von allen 3 Verbindungen wurden zuerst rein trockene Präparate hergestellt, die in einem Mörser pulverisiert und dann mit Wollfett verrieben wurden. Um die Wirksamkeit des Zerreibens möglichst hoch zu gestalten, wurden die mit Wollfett angerührten Präparate mit flüssiger Luft übergossen, wobei sie dauernd mit einem Pistill bearbeitet wurden. Die Präparate wurden hart und ließen sich gut verreiben. Am leichtesten ist BiSJ zu verreiben, am schwersten $Bi(OH)_3$. Nachdem die mit flüssiger Luft behandelten Präparate aufgetaut waren, wurden sie mit Sesamöl derart verdünnt, daß ein Gehalt von 15—20 Proz. Wollfett erreicht wurde. Es kam so ein verhältnismäßig leicht flüssiges Sol zustande. Alle 3 Sole waren hochdispers und hatten nach 8 Monaten nur wenig abgesetzt. Auf 1 ccm Sol kommen 12—16 mg metallisches Wismut. Zur Herstellung des kolloiden Wismut wurde dieses mittels Gleichstrom in Paraffinöl, dem 5 Proz. Wollfett zugesetzt waren, zerstäubt. Man erhielt ein Sol, das 8 mg Bi/ccm enthielt. Das Sol war nach $^1/_4$ Jahr noch stabil. Durch Zerstäubung in Paraffin mit Kautschuk als Schutzkolloid gewann man ein Sol von der Konzentration 0,6 mg/ccm.

Platinhydroxydul, Palladiumhydroxydul, Rhodiumhydroxyd, Osmiumhydroxyd. Nach einem Patent von C. Paal und A. Andrikides kann Wollschweißfett auch zur Herstellung von kolloidem $Pt(OH)_2$, $Pd(OH)_2$, $Rh(OH)_3$, $Os(OH)_4$ verwendet werden.

d) Seifen.

P. Papaconstantinou (85) untersuchte die Schutzwirkung von Seifen auf Zsigmondy's Goldsole. Er fand, daß die Schutzwirkung bei Zimmertemperatur in der Reihenfolge Linoleat > Oleat > Palmitat > Stearat > Myristit > Laurat abnimmt. Die Schutzwirkung oben erwähnter Seifen gegenüber As_2S_3-Solen sind, abgesehen von den Linoleaten, untereinander gleich. Seifen kann man auch als Schutzkolloide bei der Herstellung von Bleiweiß benutzen.

e) Sulfitablauge, Abfallprodukt bei der Erzeugung von Zellulose aus Holz.

Geeignet zur Herstellung von: Bleiarsenat, Chromhydroxyd, Graphit, Kupfer, Kuprooxyd, Quecksilber, Quecksilberoxyd, Schwefel.

Schwefel, Bleiarsenat, Graphit. E. C. Bingham, G. F. Rolland und G. E. Hilbert (86) schlagen zur Stabilisierung von Schwefel und Bleiarsenatsuspensionen gereinigte Sulfitablauge vor. Die Reinigung wird wie folgt durchgeführt: SO_2 wird durch Kochen, Ca und Mg durch Fällung mit Soda entfernt. Mit Sulfitablauge als Schutzkolloid kann man auch Graphitsuspensionen herstellen (20). Die Darstellung eines Schutzkolloids und eines Gerbstoffs aus Sulfitablauge beschreibt ein Patent der British Dyestuffs Corp. Ltd. und A. J. Hailwood (87). 36 Teile Sulfitzellulosepech werden in 100 Teilen Wasser gelöst und nach Zusatz von 50 Teilen konzentrierter wässeriger Ammoniaklösung 12 Stunden im Autoklaven auf 110—120° erhitzt. Die Lösung wird durch Destillation von überschüssigem NH_3 befreit und zur Trockene eingedampft oder die rohe Lösung wird angesäuert und der Niederschlag filtriert. Nach dem Auswaschen des Niederschlags mit Wasser von 80°, wird derselbe in wässerigem NH_3 oder Alkali gelöst und die Lösung eingedampft und getrocknet.

Chromhydroxyd, Kupfer, Kuprooxyd, Quecksilberoxyd. Nach einem Patent der Chemischen Fabriken Dr. Curt Albert (88) kann Sulfitablauge auch zur Herstellung von kolloidem Cu, Cu_2O, $Cr(OH)_3$, HgO, Hg verwendet werden.

f) Dimethyl-p-diphenylendiamin.

Geeignet zur Herstellung von Blei, Gold, Aluminium, Eisen, Kupfer, Quecksilber, Mangan. E. Richter (89) ließ sich ein Verfahren zur Darstellung kolloider Metallösungen und zur Gewinnung der Kolloide in fester Form aus diesen Lösungen, dadurch gekennzeichnet, daß Dimethyl-p-diphenylendiamin als Reduktions- und Schutzmittel verwendet wird, patentieren. Auf diese Weise kann man ohne Verwendung anderer Schutzkolloide Au, Cu, Al, Fe, Mn, Hg, Pb herstellen. (Ref. nach dem Chem. Zbl.)

g) Verschiedene Polymerisationsprodukte.

W. O. Herrmann und W. Haehnel (90) haben sich die Verwendung von polymerisiertem Vinylalkohol als Schutzkolloid patentieren lassen. Die I. G. Farbenindustrie (91) hat sich die Verwendung der Polymerisationsprodukte des Butadiens oder seiner substituierten Homologen zur Herstellung kolloider Lösungen und Pasten in organischen Lösungsmitteln schützen lassen. Ebenso hat sich die I. G. Farbenindustrie die Verwendung der Polymerisationsprodukte des Oxyäthylens, mit wenigstens 5 Molen Oxyäthylen als Schutzkolloide, schützen lassen. Die Verwendung der Glyptalharze als Schutzkolloid zur Herstellung kolloiden Schwefels wurde der Firma E. I. du Pont de Nemours (8) geschützt.

h) Zelluloseäther.

Die Arakyl- oder Alkyläther der Zellulose kann man nach L. Lilienfeld (70) zur Herstellung von Emulsionen, Desinfektionsmitteln usw. verwenden. Nach E. Ober und E. Eisele (94) können Alkylzellulosen als Schutzkolloide für therapeutisch wichtige Produkte, für Pflanzenschutzmittel, für Sole von Metallen, Metallverbindungen usw. verwendet werden.

i) Kieselsäure.

Geeignet zur Herstellung von AgCl-Suspensionen. H. Stammreich und W. Noher (93) verwenden kolloide Kieselsäure zur Herstellung von AgCl-Suspensionen. Eine 0,5proz. Silbernitratlösung wird mit einer 2proz. Lösung von Wasserglas versetzt. Zur Mischung dieser Lösungen wird konzentrierte Salzsäure zugesetzt, wobei AgCl und SiO_2 ausfallen. Es entsteht eine haltbare Suspension von an SiO_2 gebundenem AgCl in Wasser.

k) Sulfonierter Talg und Türkischrotöl.

Nach E. I. du Pont de Nemours & Co. (8) kann sulfonierter Talg, Türkischrotöl als Schutz-

kolloid bei der Herstellung von kolloiden Schwefellösungen verwendet werden.

Register.*)

Die als Schutzkolloide verwendeten Stoffe.

Abfallmasse aus Zuckerraffinerien IIIb
Agar-Agar Ia
Albumin und Albumosen Ib
Amylose IIIa
Blutserum Ic
Cetraria islandica (isländisches Moos) IIf
Dextrin IIIa
Dimethyl-p-phenylendiamin IIIf
Fischleim Id
Gelatine Id
Gummi IIa
Gummiarabikum IIb
Hämoglobin Ie
Karragheen IIn
Kasein If
Kieselsäure IIIk
Kirschgummi IIc
Kuhfleisch Ih
Lysalbinsäure Ig
Pferdeblutkuchen Ih
Polymerisationsprodukte des Butadiens IIIg
— des Oxyäthylens IIIg
Protalbinsäure Ig
Quark Ih
Saponin III
Seifen IIId
Semen ceratiniae siliquae (Johannisbeeren) IIm
— Cydoniae (Quittensamen) IIh
— Lini (Leinsamen) IIg
— Psylii (Flohsamen) IIe
Stärke IIIa
Sulfitablauge IIIe
Talg sulfonierter IIIh
Tragant IId
Tubera salep IIk
Türkischrotöl IIIh
Wollfett IIIc
Xanthogensaure Stärkeverbindungen IIIc
Zelluloseäther IIIe
Zersetzungsprodukte von Zuckern IIIb

Anorganische Präparate, die mit Hilfe von Schutzkolloiden hergestellt wurden.

Aluminium IIIf
Antimon Ig, IIk, IIIb
Arsen IIk
Bariumsulfat IIc
Blei IIIf
Bleiarsenat IIIa
Bleihydroxyd If, IIIa
Bleiphosphat Id
Bleiselenid Id
Bleisulfid IIa, e
Bleiweiß Id, IIb, c, d, IIIa, d
Blutkohle IIc
Chrom IIc
Chromoxyd IIc, IIIe
Eisenoxyd IIc, IIIa
Eisen(2)phosphat Ic, d
Eisen(2)sulfid Id
Glas Id
Gold Ig, IIg, f, h, IIIa, b, f
Graphit Id, IIc, IIIe
Harze Id
Kupfer If, g, IIIb, e, f
Kupferhydroxyd Id, f, g, IIIb, e, f
Kupfer(I)oxyd Ig, IIIa, e
Kupfersulfid IIa
Iridium Ig, IIb
Jod IIb
Mangan IIIf
Merkaptobenzothiazol Id
Metallsulfide IIc
Molybdän IIb, c
Nickel IIc, IIIb
Osmium Ig
Osmiumdioxyd Ig, d
Osmiumhydroxyd Id, IIIc
Platin Id, g, IIb, h
Platinhydroxydul Id, IIb, IIIc
Palladium Ig, IIb, IIf
Palladiumhydroxydul Id, IIb, IIIc
Quarz Id
Quecksilber Ib, d, g, IIb, g, h, IIIe, b, f
Quecksilberjodid Ib
Quecksilberoxyd Ig, IIIe
Quecksilberrhodanid Ib
Quecksilbersulfid IIa
Rhodium Ig, IIb
Rhodiumhydroxyd Id, IIIc
Schwefel Ib, d, f, IIc, IIIe, l
Selen Id, g, IIc, e, l, m
Silber Ig, h, d, IIb, d, g, h, k, n, IIIa
Silberbromid Ig
Silberchlorid Ig, IIIk
Silberjodid Ig
Silberkarbonat Ig
Silberoxyd If, g
Silberphosphat Ig
Silbersulfid Ig
Silizium IIc
Tellur Ig, e, c
Thoriumdioxyd IIIa
Tierkohle IIc
Titan IIc
Wismut Ia, IIb, e, IIIb, e, Id
Wismuthydroxyd IIIc
Wismutsulfid IIIc, IIb
Wismutsulfojodid Id, e, IIb, IIIc
Zinkhydroxyd If

*) Die Ziffern und Buchstaben bedeuten das Kapitel, in welchem der betreffende Stoff abgehandelt wurde.

Literaturverzeichnis.

1. Freundlich und Abramson, Über die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit gröberer Teilchen in Selen und Gelen. Z. physik. Chem. **133**, 51 (1928).
2. Dannenberg, Über die Koagulation von Quarz- und Bolussuspensionen durch Gelat und Karragheenmoos. Kolloid-Beih. **31**, 447 (1931).
3. H. Freundlich und Lindau, Über die Einwirkung von Eiweißstoffen auf Eisenhydroxydsol. Biochem. Z. **208**, 91 (1929).
4. Gutbier, Kautter und Geutner, Zur Kenntnis des kolloiden Wismuts. Z. anorg. allg. Chem. **149**, 167 (1925).
5. J. N. Friend, D. W. Hammond und G. Trobridge, Der Einfluß der Emulsoide auf die

Löslichkeit des Eisens. Trans. Amer. Elekt. Soc. **46** (1924).
6. J. Sameshima und T. Suzuki, Die Wirkung von Schutzkolloiden auf Quecksilberjodid. Bull. chem. Soc. Japan **1**, 81 (1926).
7. O. Neubert, K. Schwarz und G. Wesenberg, USA.P. 1602777 (1926).
8. E. I. du Pont de Nemours u. Co., Brit. P. 415407 (1935).
9. M. Messini, Über die Stabilität des mit Blutserum oder Gelatine hergestellten Ferrophosphats. Kolloid-Z. **45**, 322 (1928).
10. A. Gutbier und R. Emslander, Studien über Schutzkolloide, XII. Reihe; Gelatine als Schutzkolloid; II. Mitt. über kolloides Selen. Kolloid-Z. **31**, 33 (1922).
11. A. Gutbier, A. Wolf und A. Kiess, Studien über Schutzkolloide, XII. Reihe; Gelatine als Schutzkolloid; II. Mitt. über kolloides Silber. Kolloid-Z. **30**, 31 (1922).
12. C. A. Lory de Bruyn, Unlösliche anorganische Körper in kolloider Lösung. Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 3079 (1902).
13. H. Freundlich und H. Baerwind, Über einige Eigenschaften des Osmiumdioxydsols. Kolloid-Z. **33**, 275 (1923).
14. L. Sabbatini, Pharmakologische Untersuchungen über das Eisen, I. Kolloides Ferrosulfid hergestellt in Gegenwart von Gelatine. Atti R. Acad. dei Lincei, Roma (5) **32**, 326 (1930).
16. A. Gutbier und Th. Kautter, Über kolloides Wismut. Z. anorg. allg. Chem. **146**, 166 (1925).
17. J. Brooks, Die Herstellung eines Bleiselenidhydrosols. J. physic. Chem. **32**, 668.
18. Neville und Ch. T. Oswald, Die Stabilisierung von blauem Kuprihydroxyd. J. physic. Chem. **35**, 60 (1931).
19. L. D. Jones, Gewinnung von Bleiweiß. USA. P. 1854744 (1932).
20. E. Hoffmann, Herstellung, Eigenschaften und Korngrößenbestimmung mineralischer Suspensionen mit besonderer Berücksichtigung des Graphits. Kolloid-Z. **82**, 351 (1938).
21. Kuhn und Pirsch, Beiträge zur Kolloidchemie des Wismuts und seiner Verbindungen. Kolloid-Beih. **21**, 78 (1925).
22. Istituto Biochimico Italiano, Ital. P. 274495 (1928).
23. A. Szegvari, Kolloider Schwefel. USA. P. 1996242 (1934).
24. C. Paal und A. Andrikides, Franz. P. 779046 (1935).
25. R. Lorenz und H. Heinz, DRP. 478994.
26. L. Kremnow, Über die Emulgierung des Quecksilbers. Kolloid-Z. **67**, 171 (1934).
27. Burt, Boulton und Haywood, F. Elphick und J. R. Gray, Austr. P. 17817 (1934).
28. G. Sanders, Herstellung Kupfer enthaltender kolloider Suspensionen. USA. P. 1803870 (1931).
29. C. Paal, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2195 (1902).
30. C. Paal, Über kolloides Silberoxyd. Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2219 (1902).
31. C. Paal, Kolloides Quecksilberoxyd. Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2206 (1902).
32. C. Paal, Über kolloides Silber. Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2224 (1902).
33. C. Paal, Über kolloides Gold. Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2236 (1902).
34. C. Paal und C. Amberger, Über kolloide Metalle der Platingruppe. Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 124 (1904).
35. C. Paal und F. Voss, Über kolloide Silbersalze. Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 3862 (1904).
36. C. Paal und C. Amberger, Über kolloide Metalle der Platingruppe. Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 1398 (1905).
37. C. Paal und C. Koch, Über kolloides Selen. Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 526 (1905).
38. C. Paal und C. Koch, Über die braune und blaue Modifikation des kolloiden Tellurs. Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 534 (1905).
39. C. Paal und C. Leuze, Über kolloides Kupferoxyd. Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 154 (1900).
40. C. Paal und C. Leuze, Über die rote und blaue Modifikation des kolloiden Kupfers. Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 1550 (1906).
41. C. Paal und C. Amberger, Über kolloide Metalle der Platingruppe. Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 1392 (1907).
42. C. Zenghels und B. Papaconstantinou, Über kolloides Rhodium. C. R. Acad. Sci. **170**, 1058 (1920).
43. C. Amberger, Zur Kenntnis des kolloiden Quecksilbers. Kolloid-Z. **8**, 139 (1911).
44. J. P. Jeftima, Die Gewinnung eines Gemisches vom Typus der Paal'schen Sole aus Eiweißstoffen verschiedener Herkunft. Trans. Kirovs Inst. chem. Technologie **1934**, Nr. 3, 55.
45. Badische Anilin- u. Sodafabriken, DRP. 383098, Kl. 12n (1923).
46. A. Gutbier und Beckmann, IX. Reihe, Ichthyocolla als Schutzkolloid. I. Mitt. Kolloid-Z. **28**, 107 (1921).
47. F. Heidlberg, Herstellung von Schutzkolloiden. USA. P. 1658289 (1928).
48. A. Gerassimow und J. S. Morosow, Herstellung von kolloidem Wasser löslichen Antimons. J. russ. phys. chem. Ges. **62**, 827 (1930).
49. A. Gerassimow und B. M. Kosyrew, Herstellung von kolloidem wasserlöslichem Quecksilber. J. russ. phys. Ges. **62**, 6833 (1930).
50. A. Gerassimow und G. P. Matwejew, Herstellung von kolloidem, in Wasser löslichem Kupfer. J. russ. phys. Ges. **62**, 839 (1930).
51. V. Cofman, Herstellung kolloider Lösungen von metallischem Blei und Bleiphosphat. Rev. Gen. Colloides **8**, 337 (1930).
52. E. W. Lewis und H. Waumsley, Gummi als Schutzkolloid. J. Soc. chem. Ind. **31**, 518 (1912).
53. A. Gutbier und C. Leutheusser, Kolloides Rhodium. Z. anorg. allg. Chem. **149**, 181 (1928).
54. A. Gutbier, Kolloides Quecksilber. Z. anorg. allg. Chem. **158**, 99 (1926).
55. A. Skita und W. A. Meyer, Über die Herstellung und Anwendung kolloider Platinmetalle. Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 3579 (1912).
56. W. L. Chandler und E. J. Miller, Kolloides Jod. J. physic. Chemistry **31**, 1091 (1927).
57. W. L. Chandler, Fein verteiltes Jod. Franz. P. 627400 (1927).
58. A. Gutbier und G. Hofmeyer, Über kolloide Metalle der Platinreihe. J. prakt. Chem. **71**, 358 (1905).
59. P. Vessie, Kolloides Molybdän. USA. P. 2025405.

60. J. Müller, Verfahren zur Herstellung haltbarer kolloider Lösungen. Schweiz. P. 87382 (1920).
61. H. Hemelmann, Verfahren zur Herstellung kolloider Lösungen. USA. P. 1429879 (1922).
62. T. Satow, Herstellung von kolloidem Silber. USA. P. 1764417.
63. A. Gutbier, J. Huber und Z. Krivoss, Studien über Schutzkolloide, III. Reihe. Gummi Traganthae als Schutzkolloide, I. Mitt. Allgemeine kolloidchemische Untersuchungen über den Tragantschleim. Kolloid-Z. **18**, 141 (1916).
64. A. Gutbier, J. Huber, P. Eckert, V. Reihe, Semen Psylii als Schutzkolloid, I. Mitt. Allgemeine Untersuchungen. Kolloid-Z. **32**, 255 (1922).
65. A. Gutbier, J. Huber, P. Eckert, V. Reihe, Semen Psylii als Schutzkolloid, II. Mitt. Über kolloides Selen. Kolloid-Z. **32**, 255 (1922).
66. A. Gutbier, J. Huber und E. Kuhn, II. Reihe, Cetraria islandica als Schutzkolloid, II. Mitt. Über kolloides Gold. Kolloid-Z. **18**, 57 (1916).
67. A. Gutbier, J. Huber und E. Kuhn, II. Reihe, Cetraria islandica als Schutzkolloid, III. Mitt. Über kolloides Palladium. Kolloid-Z. **18**, 65 (1916).
68. A. Gutbier, J. Huber und E. Kuhn, IV. Reihe, Semen Lini als Schutzkolloid, I. Mitt. Allgemeine kolloidchemische Untersuchungen über den Leinsamenschleim. Kolloid-Z. **18**, 201 (1916).
69. A. Gutbier, J. Huber und E. Kuhn, IV. Reihe, Semen Lini als Schutzkolloid, II. Mit. Über kolloides Gold. Kolloid-Z. **18**, 263 (1916).
70. A. Gutbier, J. Huber und E. Kuhn, IV. Reihe, Semen Lini als Schutzkolloid, III. Mitt. Über kolloides Silber. Kolloid-Z. **19**, 22 (1916).
71. A. Gutbier, J. Huber und E. Kuhn, IV. Reihe, Semen Lini als Schutzkolloid, IV. Mitt. Über kolloides Quecksilber. Kolloid-Z. **19**, 33 (1916).
72. A. Gutbier und Wagner, VII. Reihe, Semen Cydoniae als Schutzkolloid, I., II., III., IV., V. Mitt. Kolloid-Z. **19**, 135 (1916).
73. A. Gutbier und N. Kräutle, VIII. Reihe, Tubera Salep als Schutzkolloid, I. Mitt. Allgemeine kolloidchemische Untersuchungen über den Salepschleim. Kolloid-Z. **20**, 83 (1927); II. Mitt. Über kolloides Silber, S. 123; III. Mitt. Über kolloides Arsen, S. 186; IV. Mitt. Über kolloides Antimon, S. 194.
74. A. Gutbier, J. Huber und R. Haug, X. Reihe, Saponin als Schutzkolloid, I. Mitt. Allgemeine kolloidchemische Untersuchungen. Kolloid-Z. **29**, 19 (1921).
75. A. Gutbier und M. Rhein, X. Reihe, Saponin als Schutzkolloid, III. Mitt. Über kolloides Selen. Kolloid-Z. **33**, 35 (1923).
76. Locher, Kreidl und Gutbier, XIII. Reihe, Semen ceratoniae siliquae, I. Mitt. Die kolloidchemischen Eigenschaften des Schleims. Kolloid-Z. **33**, 37 (1923); II. Mitt. A. Gutbier, Über kolloides Selen.
77. A. Gutbier und E. Weingärtner, I. Reihe, Stärke als Schutzkolloid, I. Mitt. Über kolloides Silber. Kolloid-Beih. **5**, 211; II. Mitt. Über kolloides Gold, S. 244.
78. L. Lilienfeld, Kolloide Lösungen, Emulsionen, Desinfektionsmittel, Medikamente. Brit. P. 156725 (1921).
79. F. Sichel Kommanditges. und E. Stern, DRP. 345757, Kl. 12n (1921).
80. C. Gropengiesser, Verfahren zur Herstellung von kolloiden Lösungen. Franz. P. 737908.
81. Chemische Fabrik von Heyden, A. G. Franz. P. 740229 (1923).
82. F. Wileoxon, USA. P. 1866069 (1932).
83. A. F. Erdenbrecher, DRP. 555307, Kl. 12n (1932).
84. A. F. Erdenbrecher, Über eine eigentümliche Zersetzung von Saccharose und die Verwendung der Zersetzungsprodukte zur Darstellung kolloid löslicher Metalle. Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **82**, 718 (1932).
85. B. Papaconstantinou, Die Schutzwirkung von Seifen auf Zsigmondy's Goldsole. Z. physik. Chem. **29**, 319; Die Schutzwirkung auf Arsensulfidsole, S. 323.
86. E. C. Bingham, G. F. Rolland und G. E. Hilbert, Ind. Engng. Chem. **17**, 952 (1925).
87. British Dyestuffs Corp. Ltd. und A. J. Hailwood, Schweiz. P. 131111 (1929).
88. Chemische Fabrik Dr. Curt Albert, Verfahren zur Herstellung von Metallen, Metalloiden und ihrer Verbindungen im kolloiden Zustand. Franz. P. 517373 (1921).
89. E. Richter, DRP. 342212, Kl. 12n (1921).
90. W. O. Hermann und W. Haehnel, USA. P. 162916 (1927).
91. I. G. Farbenindustrie, Franz. P. 706105 (1930).
92. I. G. Farbenindustrie, Franz. P. 706105 (1930).
93. H. Stammreich und W. Neher, DRP. 521203, Kl. 12g (1931).
94. E. Ober und I. Eisele, DRP. 444483 (1927).
95. A. Gutbier und W. Wüterich, III. Reihe, Gummi Traganthea als Schutzkolloide, II. Mitt. Über kolloides Silber. Kolloid-Z. **32**, 331 (1922).
96. A. Gutbier, J. Huber und P. Eckert, V. Reihe, Semen Psylii als Schutzkolloid. Kolloid-Z. **32**, 329 (1922); Über kolloides Tellur.
97. A. Gutbier, II. Reihe, Cetraria islandica als Schutzkolloid, I. Mitt. Allgemeine Untersuchungen. Kolloid-Z. **30**, 20 (1922).
98. A. Gutbier und J. Huber, XI. Reihe, Karragheen als Schutzkolloid, I. Mitt. Allgemeine kolloidchemische Untersuchungen. Kolloid-Z. **30**, 20 (1922).
99. A. Gutbier, A. Wolf und A. Kiess, XI. Reihe, Karragheen als Schutzkolloid, II. Mitt. Über kolloides Silber. Kolloid-Z. **30**, 31 (1922).
100. W. Pauli u. E. Weiss, Biochem. Z. **203**, 104 (1928); W. Pauli u. W. Singer ibid. **244**, 76 (1932); K. Ogin u. W. Pauli, ibid. **250**, 535 (1932); W. Pauli, E. Russer u. G. Schneider, ibid. **269**, 158 (1934); W. Pauli, C. R. Carlsberg Lab. **1938**; W. Pauli u. W. Kitaj, Kolloid-Z. **82**, 43 (1938).

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Kamieński, B., und L. Benis, **Über Potentiale an Phasengrenzflächen in Flotationsprozessen.** (Roczniki Chemii **17**, 89, 1937.)

Es wurden mit Hilfe des Quadrantenelektrometers nach Lindemann unter besten Abschirmungsbedingungen die elektrostatischen Potentiale von Bleiglanz, mit Kupfersulfat aktivierter Zinkblende und Normalglas in wässerigen Pufferlösungen gegen die Kalomel-Bezugselektrode gemessen. Im Einklang mit den theoretischen Voraussetzungen und den früheren Versuchsergebnissen der Verfasser wurde festgestellt, daß die erwähnten Stoffe sich verschiedentlich verhalten. Die Nichtleiter zeigten Potentiale, welche von der Wasserstoffionenkonzentration unabhängig waren. Die Leiter dagegen veränderten ihre Potentiale in Annäherung in gleicher Weise wie eine Wasserstoffelektrode. R. S.

Paik, A. J., S. Swann jr. und D. B. Keyes, **Katalysatoren für das Gleichgewicht C_2H_4, H_2O, $C_2H_5 \cdot OH$.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 173, 1938.)

Aerogele bei niedriger Temperatur sind unwirksam. Der beste Katalysator ist Bimsstein, getränkt mit einer Lösung von 5:100 Ag_2SO_4 in H_2SO_4. Dieser Katalysator wirkt nur auf folgende Reaktion ein:

$$C_2H_5 \cdot HSO_4 \rightleftarrows C_2H_4 + H_2SO_4.$$

Pr.

Snow, R. D., und F. E. Frey, **Reaktion von SO_2 mit Olefinen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 176, 1938.)

SO_2 und einige Olefine bilden heteropolymere Harze, die sich gut formen lassen, und die gewissen plastischen Massen in mechanischer und elektrischer Beziehung ähneln. Katalysatoren oder Licht von < 3000 Å sind für diese Reaktion nötig. Oberhalb gewisser Grenztemperaturen bleibt die Reaktion aus. Als Katalysatoren, die im einzelnen angegeben sind, bewähren sich milde Oxydationsmittel. Pr.

Kowalke, O. L., **Die Art des Flüssigkeitsaustritts aus Rohröffnungen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 216, 1938.)

Ausgezeichnete Bilder über diese Erscheinungen. Pr.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Kaufmann, H. P., und P. Mardner, **Über die Herstellung von Filmen durch Schwefelung von trocknenden Fetten in dünnen Schichten.** (Fette, Seifen **45**, 177, 1938.)

Bringt man Leinöl oder Lebertran in dünner Schicht auf die Glasplatte und setzt sie den Dämpfen von Schwefelchlorür aus, so bilden sich glatte, feste Filme, die leicht von der Glasplatte abgezogen werden können. Im Gegensatz zu den nur druckelastischen Faktis sind sie zugelastisch. Sie sind nicht brennbar und werden von kaltem oder warmem Wasser nicht beeinflußt. Auch mit Benzol lassen sie sich ohne Schaden abreiben.

Die Ölschichten dürfen nicht dicker als 0,5 mm sein. Sollen sie dicker (bis zu 5 mm) hergestellt werden, so muß man den dünnen Olauftrag mehrfach wiederholen.

Wahrscheinlich sind die Ölmoleküle in den dünnsten Schichten im Sinne von Harkins und Langmuir auf der Glasplatte orientiert. Bei der milden Behandlung durch den Schwefelchlorür-Dampf wird diese Orientierung erhalten bleiben. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Kargin, A. W., und A. A. Stepanowa, **Koagulation von Organosolen der Azetylzellulose.** (Shurnal fisitscheskoi Chimii **9**, 26, 1937.)

Es wurde die Koagulation von Organosolen der Azetylzellulose und der Einfluß von Nichtelektrolyten (Wasser und Alkohol) beim Spinnen der dadurch entstandenen Gele untersucht. In vorbereitenden Versuchen konnten die Verfasser feststellen, daß der schnellen Koagulation eine mehrere Stunden oder oft einige Tage andauernde langsame Koagulation voranläuft. Dann erst wird ein Stadium erreicht, bei welchem eine sichtbare Phasenentmischung erfolgt. Der Mechanismus des sehr charakteristischen langsamen Koagulationsprozesses für ein derartiges lyophiles System wurde durch Bestimmungen der Viskosität, Osmose und der Trübungsstärke ermittelt. Untersucht wurde dabei auch der Einfluß von fertigen Gelen der Azetylzellulose nach Hinzugabe zu den Organosolen desselben Stoffes. Die Viskosität veränderte sich während einer längeren Zeitdauer nicht merklich, um plötzlich schnell zu steigen. Man hatte es hier also mit einem anderen Koagulationsverlauf zu tun, als im Falle von lyophoben Solen; der Koagulationsverlauf zeigte sich demjenigen der SiO_2-Sole sehr ähnlich. Die Verfasser vermuteten, daß der langsame Koagulationsprozeß in zwei Stadien verläuft: 1. Im ersten erfolgte die Zerstörung der Solvatationshüllen. 2. Im zweiten ging die Aggregation der Mizellen vor sich. Für die Desolvatation während der langsamen Koagulation sollten die osmotischen Drucke ausschlaggebend sein. Bestimmungen ergaben, daß schon kurze Zeit nach der Hinzugabe der Koagulatoren bereits Maximalwerte der osmotischen Drucke erreicht wurden. Das spräche für eine schnelle Zerstörung der Solvatationshüllen. Die Zugabe von fertigen Gelen der Azetylzellulose verkürzte die Koagulationszeit stark. Man konnte also vermuten, daß die weitere Koagulation sich durch Absetzen von Azetylzellulose an Koagulationszentren abspielte. Diese Vermutung wurde durch Bestimmungen der Trübungsintensität bestätigt. Die Trübungs-Koagulationszeitkurven hatten einen parallelen Verlauf zu den Viskositäts-Koagulationszeitkurven. Die Trübungsintensitäten veränderten sich anfangs nicht merklich (Bildung von Koagulationszentren), um plötzlich anzusteigen (Aggregation an den ge-

bildeten Koagulationszentren). Die Verfasser stellen sich den Koagulationsverlauf der Organosole von Azetylzellulose in diesem Fall als einen autokatalytischen Aggregationsprozeß an vorher gebildeten Koagulationszentren vor. R. S.

Jermolenko, F. N., und I. K. Burankowa, **Zur Theorie der Bildung periodischer Niederschläge beim Verdampfen von Lösungen.** (Shurnal fisitschesk Chimii **11**, 149, 1938.)

Die Verfasser stellten 0,004proz. Boraxlösungen in H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH, i-C_3H_7OH, C_4H_9OH, i-C_4H_9OH und i-$C_5H_{11}OH$ her. 5 ccm der Lösungen wurden auf Deckgläser oder in Rundkölbchen gegossen, oder es wurden Kapillaren mit den Lösungen gefüllt. Die Lösungsmittel wurden aus den Deckgläsern und den Rundkölbchen im elektrisch geheizten Trockenschrank oder an der freien Luft, aus den Kapillaren im Vakuum verdampft. Es wurde festgestellt, daß nur die sehr niedrig konzentrierten wässerigen und nichtwässerigen Lösungen beim Verdampfen der Lösungsmittel periodische Niederschlagsringe bildeten. Diese periodische Niederschlagsbildung war hauptsächlich von zwei Faktoren abhängig: 1. Von der Oberflächenspannung der Lösungen und 2. von der Größe des Unterschiedes zwischen Verdampfungs- und Diffusionsgeschwindigkeit des gelösten Stoffes (während des Verdampfens). Die Zahl der gebildeten Ringe war umgekehrt proportional zur Oberflächenspannung der Lösungen auf den Deckgläsern und in den Kölbchen; im Falle des Verdampfens aus Kapillaren umgekehrt proportional zum Radius dieser. Temperaturerhöhung beim Verdampfen der Lösungsmittel bewirkte eine Vermehrung der Niederschlagsringe, und zwar in charakteristischer Weise für die einzelnen Lösungsmittel. Dabei wurde die einfache oben erwähnte Abhängigkeit der Bildungsprozesse der periodischen Niederschläge von der Oberflächenspannung der Lösungen nicht gestört. R. S.

Jabłczyński, K., und S. Ciołek, **Koagulation von kolloidem Eisenhydroxyd durch Quecksilbersalze.** (Roczniki Chemii **17**, 196, 1937.)

Es wurde die Koagulationsgeschwindigkeit des Ferrum oxyd. dialysatum von Merck durch wässerige $HgCl_2$- und $Hg(CN)_2$-Lösungen und durch Mischungen dieser Quecksilbersalzlösungen mit KCl spektrophotometrisch bestimmt. Man konnte feststellen, daß die beiden Quecksilbersalze sogar als gesättigte Lösungen das positive kolloide Eisenhydroxyd nicht koagulierten. Erst Hinzugabe von KCl zu den Lösungen der Quecksilbersalze bewirkte die Koagulation. Wurde dabei die KCl-Konzentration konstant gehalten und die Konzentration der $HgCl_2$- und $Hg(CN)_2$-Lösungen gesteigert, so vergrößerte sich die Koagulationsgeschwindigkeit mit steigender Konzentration der $HgCl_2$-Lösungen unter Bildung von Doppelsalzen $K(HgCl_3)(H_2O)$ und $K_2(HgCl_4)$; bei steigender Konzentration der $Hg(CN)_2$-Lösungen veränderte sich die Koagulationsgeschwindigkeit nicht merklich. Es folgte daraus, daß $Hg(CN)_2$ mit KCl kein Doppelsalz bildete und daß im Falle einer Sorption des $Hg(CN)_2$ an den positiven $Fe(OH)_3$-Teilchen die Stabilitätsfaktoren dieser nicht verändert wurden. Es mußte also die Theorie abgelehnt werden, nach welcher man den Einfluß der Kationen auf die Koagulationsgeschwindigkeit positiv geladener Teilchen durch Sorptionsprozesse ungeladener Molekeln und durch nachfolgende Veränderung der Stabilitätsfaktoren der Partikel zu erklären versucht. R. S.

Basiński, A., und S. Sawicka, **Über die Stabilität von Silberhalogenidsolen.** (Roczniki Chemii **17**, 605, 1937.)

Es wurden folgende vergleichende Versuche zur Bestimmung der Stabilitätsfaktoren von positiven und negativen Silberhalogenidsolen (AgCl, AgBr, AgJ) angestellt: 1. Es wurden Minimalwerte der Halogen- und Silberionenkonzentrationen bestimmt, bei welchen man Hydrosole von gewünschter Konzentration bei vollständiger Dispersion erhalten konnte. 2. Man untersuchte die Trübungsintensität der positiven und negativen Sole im lichtelektrischen Kolorimeter bei verschiedenen Konzentrationen der Halogen- und Silberionen (im Überschuß). 3. Zuletzt noch wurden die Mengen der an den AgBr- und AgJ-Teilchen adsorbierten Halogen- und Silberionen ermittelt.

Zusammenfassend wurde festgestellt, daß die Verschiebung der isoelektrischen Punkte der Sole von der Konzentration des dispersen Anteils abhängig ist. Bei kleineren Konzentrationen (1 Millimol AgX im Liter) liegt der isoelektrische Punkt der drei Silberhalogenidsole auf der Seite der Silberionen. Bei höheren Konzentrationen (10 Millimole im Liter) verblieben die isoelektrischen Punkte der AgBr- und AgJ-Sole im Gebiet der Silberionen; im Falle der AgCl-Sole verschiebt sich der isoelektrische Punkt in das Gebiet der Chlorionen.

In ähnlicher Weise veränderte sich die Trübungsstärke der positiven und negativen Sole in Abhängigkeit von der Konzentration der dispersen Anteile. Die Trübungsstärke der negativen AgJ-Sole war unabhängig von der Teilchenkonzentration kleiner und die Stabilität größer als der positiven Sole. Die AgBr-Sole verhielten sich verschiedentlich. Bei kleineren Teilchenkonzentrationen wurden die negativen Sole durchsichtiger und stabiler als die positiven; bei größeren Teilchenkonzentrationen waren die negativen AgBr-Sole in Gegenwart kleinerer Elektrolytmengen (KBr oder $AgNO_3$ im Überschuß) durchsichtiger und stabiler als die positiven Sole; bei größeren Elektrolytkonzentrationen waren die Verhältnisse ganz im Gegensatz zu den vorhergehenden. Die negativen AgCl-Sole zeigten sich bei kleineren Teilchenkonzentrationen durchsichtiger und stabiler als die positiven Sole; die letzten dagegen zeigten kleinere Trübungsintensitäten und waren stabiler bei größeren Teilchenkonzentrationen. R. S.

Amelina, S. K., **Einfluß von Gelatine auf die Stabilität von AgBr-Solen.** (Shurnal fisitscheskoi Chimii **9**, 100, 1937.)

Die Verfasserin untersuchte den Mechanismus des stabilisierenden Einflusses der Gelatine auf AgBr-Sole, welche nach der bekannten Methode von Lottermoser hergestellt wurden. Bestimmungen der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeiten der AgBr- und Gelatine-Sole bei verschiedenen p_H ergaben, daß bei kleinen Gelatinekonzentrationen (unterhalb 0,005 Proz.) ihre stabilisierende Wirkung hauptsächlich von der elektrischen Ladung der Teilchen abhängig war. Bei größeren Gelatinekonzentrationen (über 0,005 Proz.) wurde Gelatine an den AgBr-Teilchen adsorbiert, und es erfolgte dabei die Abgabe der elektrischen Ladung. Gleichzeitig wurden die AgBr-Teilchen „lyophilisiert" und dadurch erklärt sich die Stabilisierung der AgBr-Sole. Die kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeiten der AgBr-Sole (bei verschiedenen p_H) entsprachen denjenigen der Gelatine-Sole (ebenfalls bei verschiedenen p_H), was

ein Beweis für die vollständige Absättigung der elektrischen Ladungen an der Oberfläche der AgBr-Teilchen und für den nun lyophilen Charakter der stabilisierten AgBr-Teilchen sein kann. Beim Schützen der AgBr-Sole durch Gelatine wurde praktisch keine Verschiebung des isoelektrischen Punktes des schützenden Sols beobachtet. R. S.

Tschernitzkaja, R., und W. Kargin, **Chemische Reaktionen zwischen gleichsinnig geladenen Kolloiden. I. Reaktion zwischen V_2O_5- und As_2S_3-Solen.** (Shurnal fisitscheskoi Chimii **9**, 461, 1937.)

Die Reaktion zwischen V_2O_5 und As_2S_3 — in den entsprechenden Solgemischen — kommt nach Versuchen der Verfasser dadurch zustande, daß sich die V_2O_5-Teilchen in Wasser auflösen und unter Bildung von Vanadinsäuren die As_2S_3-Teilchen etwa nach folgender Gleichung oxydieren:

$$As_2S_3 + 3\,V_2O_5 \rightarrow As_2O_3 + 3\,S + 3\,V_2O_4.$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit war nur wenig abhängig von dem Verdünnungsgrad der Solgemische. Durch p_H-Bestimmungen wurde festgestellt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zu den gebildeten Mengen der Vanadinsäuren proportional war. Beimengungen von Gelatine wirkten hemmend auf die Auflösung der As_2S_3-Teilchen, waren jedoch ohne Einfluß auf die Löslichkeitsgeschwindigkeit der V_2O_5-Teilchen. Dabei wurde festgestellt, daß Gelatine auch die Reaktionsgeschwindigkeit nicht beeinflußte, was zur Annahme des oben erwähnten Reaktionsverlaufes berechtigte.

II. Reaktion zwischen Silberhalogenidsolen und As_2S_3-, Sb_2S_3-Solen. (Shurnal fisitscheskoi Chimii **9**, 471, 1937.)

Beim Untersuchen der Reaktionskinetik in AgBr-, AgJ—As_2S_3-, Sb_2S_3-Solgemischen wurde festgestellt, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten viel kleiner ausfielen, als man es nach der Annahme, daß die Reaktion durch unmittelbare Zusammenstöße der einzelnen Teilchen zustande kommt, erwarten sollte. Durch Aktivitätsbestimmungen der Ag-Ionen konnte man feststellen, daß die Reaktion sich an den AgJ-, AgBr-Teilchen oder auch an den As_2S_3-, Sb_2S_3-Teilchen abspielte, was von den gegenseitigen Löslichkeitsverhältnissen der einzelnen Teilchenarten abhängig war.

III. Reaktion zwischen Quecksilber- und Schwefelsolen. (Shurnal fisitscheskoi Chimii **9**, 481, 1937.)

Die Verfasser kommen zu dem Schluß, daß die Reaktion zwischen kolloidem Hg- und S-Teilchen nur in denjenigen Fällen in Gang gesetzt wird, in welchen molekular gelöste Anteile dieser Stoffe zusammenkommen. Wird diese Bedingung nicht erfüllt, so kommt es zu gegenseitiger Reaktion auch dann nicht, wenn die kolloidbildenden Stoffe (Hg und S) beim unmittelbaren Zusammenstoß der Moleküle von Natur aus zum Reagieren befähigt sind. R. S.

Palkin, P. A., und L. A. Kolesnikow, **Herstellung von Karbo-Silikagelen und ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften.** (Shurnal prikladnoi Chimii **10**, 1879, 1937.)

Es wurden aus Wasserglaslösungen nach verschiedenen Methoden Karbo-Silikagele hergestellt. Die Aktivkohle wurde in variierenden Mengen in Pulverform zu den Wasserglaslösungen vor der Gelatinierung dieser hinzugegeben. Es wurde nun die Adsorbierbarkeit von Br_2, $CHCl_3$, CS_2, H_2O und C_6H_6 an den einzelnen Karbo-Silikagelen untersucht. Es zeigte sich im allgemeinen, daß die größte Adsorbierbarkeit der erwähnten Adsorptiva Karbo-Silikagele mit 10 Proz. Aktivkohle zeigten. R. S.

Duczko, K., **Das Verhalten des Kaseins zum Chinhydron.** (Przemysl Chemiczny **21**, 258, 1937.)

Vom Verfasser wird die Darstellungsmethode von reinem Kasein nach van Slyke und Baker verbessert. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen ergaben, daß Kasein in Boraxlösungen nach Hinzugabe von 5proz. Chinhydronlösung in 50proz. Alkohol und etwas Salzsäure mit einer ganzen Chinhydronmolekel nicht in Verbindung geht. Auf Grund kryoskopischer als auch ultramikroskopischer Untersuchungen konnte man feststellen, daß Kasein in 100proz. Ameisensäure nicht molekular, sondern kolloid zerteilt wird. Es wurde weiterhin festgestellt, daß die Bindung zwischen Chinon und Hydrochinon in der Chinhydronmolekel in Lösungen von 100proz. Ameisensäure leicht gesprengt wird. Es bildet sich dabei eine Molekelart, deren Molekulargewicht gleich der Hälfte desjenigen des Chinhydrons ist. Röntgendiagramme nach Debye-Scherrer zeigten, daß eine Additionsverbindung zwischen Kasein und Chinhydron nicht gebildet wurde. Die entstandene Substanz war amorph und bildete sich durch Adsorption von Chinhydron an Kasein. R. S.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Bessalow, P., und N. Kobosew, **Darstellung katalytisch wirksamer Oxyde durch Sedimentation ihrer Aerosole. I. Katalytische Eigenschaften der Sedimente von Kupferoxyd-Aerosolen.** (Shurnal fisitscheskoi Chimii **9**, 815, 1937.)

CuO-Aerosole wurden nach der elektrischen Zerstäubungsmethode von Kohlschütter hergestellt und die Sedimente ($CuO_{Sed.}$) als Katalysatoren zur Reaktion: CO Luftsauerstoff CO_2 im Temperaturbereich von 30—400° C verwendet. Vergleichsversuche wurden mit gepulvertem Kupferoxyd ($CuO_{Pulv.}$) im Temperaturbereich von 150—400° C angestellt. Es wurde festgestellt, daß die katalysierte Reaktion bei Verwendung von $CuO_{Sed.}$ bei einer um 200° C niedrigeren Temperatur in Gang gesetzt werden konnte als in Gegenwart von $CuO_{Pulv.}$ Die Reaktionskonstanten wurden nach experimenteller Ermittlung in die Formel von Arrhenius eingetragen:

$$K = K_0 \cdot e^{-\frac{q}{RT}}.$$

Es zeigte sich, daß die experimentell ermittelten Konstanten in Gegenwart von $CuO_{Sed.}$ der Formel gut folgten; die Konstanten jedoch, welche bei Verwendung von $CuO_{Pulv.}$ erhalten wurden, konnte man in die Formel nicht eintragen. Die Aktivierungsenergie q war = 32200 cal und die Konstante $\lg K_0 = 18{,}2$. Die katalytische Wirksamkeit wurde mit der Temperatur in der Weise gesteigert, daß z. B. bei 250° C $CuO_{Sed.}$ 765mal stärker die katalytische Oxydation von CO zu CO_2 förderte als $CuO_{Pulv.}$ Röntgendiagramme nach der Debye-Scherrer-schen Methode ergaben für $CuO_{Sed.}$ und $CuO_{Pulv.}$ dasselbe Strukturbild. Dabei zeigte sich, daß die Kristallite der CuO-Sedimente nach Ablauf der katalytischen Reaktionen einer merklichen Zerkleinerung unterlagen.

Dieser Befund wurde durch mikrophotographische Aufnahmen bestätigt. Einige Adsorptionsversuche bei der Temperatur der flüssigen Luft ergaben, daß die Adsorbierbarkeit der CuO-Sedimente vor Ablauf der katalytischen Reaktion 1,97mal größer als des $CuO_{Pulv.}$ war; nach Ablauf der Reaktion war die Stärke der Adsorbierbarkeit der $CuO_{Sed.}$ etwa 2,8mal größer geworden. R. S.

Markow, K. W., und D. G. Dachniuk, **Bestimmungsmethoden der dynamischen Aktivität von Adsorbentien und ein neues Verfahren zur Gewinnung von Luft—Dampfgemischen konstanter Zusammensetzung.** (Shurnal prikladnoi Chimii **10**, 2096, 1937.)

Wird ein Luftstrom mit konstanter Geschwindigkeit (bei konstanter Temperatur) über eine Dampf entwickelnde Adsorbensschicht geleitet, so entstehen zwei Konzentrationsgebiete im Luft—Dampfgemisch: 1. Das Gebiet der steigenden Dampfkonzentration, in welchem der Luftstrom allmählich mit Dampf gesättigt wird. 2. Das Gebiet der konstanten Dampfkonzentration. Diese Konzentrationsgebiete verschieben sich mit der Zeit bis zu einem Wendepunkte, in welchem die Dampfkonzentration plötzlich stark abnimmt. Die Dynamik dieser Desorptionsprozesse kann in der Weise geregelt werden, daß man in Abhängigkeit von der Länge der Sorbensschicht, der Zeit und der Sättigung des Adsorbenten mit einer dampfentwickelnden Substanz einen möglichst langen Luft—Dampfstrom von konstanter Zusammensetzung erhalten kann. Die Verfasser zeigten an Desorptionsversuchen von mit Furfurol gesättigten Torfschichten und mit Wasser gesättigten Silikagelschichten, daß man nach Berechnung der dynamischen Aktivitätsverhältnisse aus den Desorptionsisothermen der Adsorbentien ziemlich langdauernde Dampf—Luftgemische von konstanter Zusammensetzung erhalten kann. Es wurde dabei ein Apparat beschrieben, mit Hilfe dessen Luft—Dampfgemische von der jeweils gewünschten Zusammensetzung nach dem Prinzip der dynamischen Desorption hergestellt werden können. R. S.

Krause, F., **Das magnetische Elektronenmikroskop und seine Anwendung in der Biologie.** (Naturwiss. **25**, 817, 1937.)

Das Auflösungsvermögen des Mikroskops findet seine natürliche Grenze in dem Bereich, in dem das Objekt in der Größenordnung der Lichtwellenlänge liegt, d. h. für blaues Licht und Schräglichtbeleuchtung bei etwa 0,16 μ. Die Methode des Elektronenmikroskops, d. h. die Abbildung sehr dünner Objekte durch fokussierte hindurchgeschossene Kathodenstrahlen (Materiewellen) bietet demgegenüber wegen der sehr viel kleineren Wellenlänge (de Broglie-Beziehung) die Möglichkeit einer beträchtlichen Weitertreibung des Auflösungsvermögens theoretisch bis in den Bereich von Kristallgitterabständen hinein. Verf. berichtet nach einem knappen klaren Überblick über die theoretisch-optischen und elektrischen Voraussetzungen des Verfahrens über eine entsprechende Apparatur, die durch Anwendung magnetischer Linsen spezieller Konstruktion eine sehr scharfe Abbildung ermöglicht. Das Verfahren der elektronenmikroskopischen Darstellung bietet vor allem der Biologie große neue Möglichkeiten für Zelluntersuchungen und andere Probleme. Die Arbeit bringt neben anderen Aufnahmen das Bild einer Diatomee, bei der eine auf 10 μ 72 Linien aufweisende Streifung noch scharf aufgelöst ist. Die besonderen Schwierigkeiten des Verfahrens liegen darin, daß das von Kathodenstrahlen durchsetzte abzubildende Objekt nur wenige hundertstel Millimeter dick sein darf, daß ferner die notwendige Einbringung ins Vakuum das Wasser der Zellen austreibt, daß schließlich die Kathodenstrahlen das Objekt in kurzer Zeit durch Überhitzung zerstören. Die beiden letzteren Schwierigkeiten meistert Verf. durch besondere technische Kunstgriffe: Anwendung des Gefrierschnitts und langsame Trocknung des gefrorenen Materials im Vakuum vermeidet Artefaktbildungen der Trocknung; Anwendung eines mit flüssiger Luft gekühlten Gitters zur Aufbringung des Präparates und einer besonderen Vorvakuumobjektkammer vermeidet Schädigungen durch den Kathodenstrahl. Die aufgezeigten Auflösungswerte liegen zwischen 35 und 100 Å, liegen damit um das 40fache weiter als die Leistungsgrenze des Lichtmikroskops. Dabei ist die theoretische Grenze des Verfahrens noch bei weitem nicht erreicht. H. Schfr.

Beischer, D., und F. Krause, **Das Elektronenmikroskop als Hilfsmittel der Kolloidforschung.** (Naturwiss. **25**, 825, 1937.)

Das Elektronenmikroskop ist aus den im vorangegangenen Referat dargelegten Gründen geeignet, eine bedeutende Erweiterung des Auflösungsvermögens des Lichtmikroskopes zu erreichen, und somit ein wertvolles Hilfsmittel der Kolloidforschung. Die Verff. bringen in ihrer Arbeit dafür erste mit ausgezeichneten Bildbeispielen belegte Beweise. Der besondere Wert des Verfahrens liegt darin, daß die den Methoden der Dispersoidanalyse (Ultramikroskopie, Tyndallometrie u. a.) nur ungenau mögliche Bestimmung der Teilchenform mit dem Elektronenmikroskop in scharfer Abbildung möglich ist. So gelingt die scharfe Abbildung von kolloidem Gold in Boraxglas (100—150 mμ Teilchengröße), von kolloidem Gold auf Gelatinefilm (50—100 mμ Teilchengröße), von Teilen eines kolloiden Eisenfadens (Punkte von 5—10 mμ Abstand sind noch getrennt zu sehen), der Poren eines Ultrafilters u. a. (Die gewonnenen guten Aufnahmen sind an sich noch sehr weit von der theoretischen Grenze des Auflösungsvermögens des Elektronenmikroskops entfernt, so daß von dieser Methode noch sehr aufschlußreiche Untersuchungen für die Kolloidik zu erwarten sind. Ref.) H. Schfr.

Fiedler, F., **Zur biologischen Fettsynthese.** (Fette, Seifen **45**, 183, 1938.)

Es schien zuerst so, als wenn das DRP. 647219 „Verfahren zur Herstellung von Ölen und Fetten aus Kohlehydraten" von K. Lüdecke hierüber Auskunft geben könnte. Die Nachprüfung ergab jedoch, daß diese Samenbehandlung nicht zu einer Neubildung von Ölen und Fetten führt, sondern daß es sich um einen weitestgehenden Aufschluß des Samenmaterials handelt: Um eine Exosmose von sonst nicht zu erfassenden petrolätherlöslichen Stoffen. R. E. Lg.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Krause, A., und B. Niklewskijin, **Hemmungskörper, welche die Alterung und Wasserabgabe des röntgenographisch amorphen Eisen-III-hydroxyd-Gels verhindern.** (Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 423, 1938.)

Bei mittlerer OH'-Konzentration erfolgt der Übergang des amorphen Orthoferrihydroxyd-Gels in den kristallinen Goethit (α-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$) am rasche-

sten. Unter 1 n NaOH kann man schon bei Zimmertemperatur nach einem Tag den Übergang von Braunschwarz in Gelb sehen. Und röntgenographisch zeigt sich schon nach 6 Stunden das Goethit-Diagramm. Die Übergangsfolge ist: Orthohydroxyd (amorph) → Polyorthohydroxyd (amorph) → amorphe eisenige Säure und α-eisenige Säure (Keime) → polyeisenige Säuren (kristallin) → Goethit (kristallin).

Bei geringer und hoher OH'-Konzentration wird diese Umwandlung verzögert oder verhindert. Man wird erinnert an Tammann's Kristallisationsregel, wonach die Entglasung am besten bei mittlerer Unterkühlung erfolgt.

Schon bei Anwesenheit geringer Mengen SiO_2 im 1 n NaOH wird die Alterung erheblich verzögert. So wirken auch viele andere Stoffe, entweder als Anionen oder als Kationen, aber auch organische Nichtelektrolyte. Wahrscheinlich werden solche „Mangelstoffe" es bedingen, daß es in der Natur röntgenographisch amorphes Eisen-III-hydroxyd gibt, z. B. Raseneisenerz mit dem hohen Wassergehalt bis zu 30 Proz.

Die am stärksten hemmenden Stoffe wie Natriumarsenit, Glyzerin, Saccharose können unter Umständen peptisierend auf das Gel wirken. Auch mit Hilfe des alterungshemmenden Natriumsilikats (+ NaOH) gelingt die Herstellung des dunkelroten Alkalisols. Wie so oft Sorption der Peptisation vorhergeht, so ist es auch in diesen Fällen. Beide sind nach Zsigmondy notwendige Glieder einer verzögerten chemischen Umsetzung.

Wahrscheinlich veranlaßt die Sorption der Hemmungsstoffe eine Blockierung der aktiven Wasserstoffe, die in den OH-Gruppen der Orthohydroxyd-Moleküle vorhanden sind. Dadurch wird die polymolekulare Vereinigung gehindert. Eine solche Inaktivierung kann auch dann eintreten, wenn das Orthohydroxyd und der Hemmungsstoff assoziieren. Dadurch wird die Zusammenlagerung der Moleküle des Hydroxyds gehemmt.

Blockierung durch Natriumarsenit hemmt stark die Katalyse der H_2O_2-Zersetzung, die durch Glyzerin dagegen nicht. R. E. Lg.

Jacob, Ewald, **Die Reichsbodenschätzung.** (Die Umschau **42**, H. 15, 323.)

Zweck der Reichsbodenschätzung ist neben gerechter Steuerverteilung und Verbesserung der Beleihungsunterlagen die planvolle Gestaltung der Bodennutzung (Bodenanbau nach planwirtschaftlichen Gesichtspunkten, Anteil an verschiedensten Bodenarten bei Landverteilung, Aufführung meliorationsbedürftiger Böden u. a.). Auf Grund exakter Bodenbestandsaufnahme (Bodenkartierung) erfolgt die Feststellung der Ertragsfähigkeit; die Bewertung des Bodens wird bestimmt durch die Bodenart (Verhältnis Ton—Sand), die Entstehungsart (Moränen-, Verwitterungsböden u. a.) und die Bodenzustandsstufen; diese drei Faktoren ergeben die Bodenzahl, die sich aus dem Verhältnis des Reinertrags des betreffenden Bodens zum besten Boden des Reiches errechnet.

Die Durchführung der Bodenschätzung obliegt einem amtlichen Bodenschätzer (wissenschaftlich vorgebildeter Landwirt), dem zwei ehrenamtliche Schätzer (Bauern) zur Seite stehen. Die Bodenproben werden mit Handbohrern in regelmäßigen Abständen gewonnen.

Die gewonnenen Schätzungswerte werden nach erfolgter Rechtskraft in das Kataster übernommen. Thierbach.

VI. Biochemie und Medizin.

Fuchs, W. H., **Worauf beruht die Erhöhung der Kälteresistenz durch reichliche Kaliernährung?** (Ernährung d. Pflanze **31**, 233, 1935.)

Kaliion steigert die Hydratisation der hydrophilen Kolloide. Auch in der Weizenpflanze wirkt es durch Erhöhung des Widerstandes gegen Wasserentziehung bei Frost und Dürre. R. E. Lg.

Saito, T., **Experimentelle Studien über den Harnstoff-Metabolismus.** (Japan. J. exp. Med. **15**, 355, 1937.)

Bei parenteraler Zufuhr wirken nach Miyagawa (1912) die Zellen jedes Organs oder Gewebes auf die Tätigkeit des entsprechenden Organs oder Gewebes. Kleine Mengen fördern, große hemmen die Tätigkeit. Diese Autohormon-Wirkung wurde von Murakami (1930) bei parenteraler Zufuhr von Leberzellen bestätigt: 0,05 g je kg Körpergewicht steigert, 1,0 g vermindert die Harnstoffbildung in der Leber. Saito untersucht die Wirkung einer gleichzeitigen Zufuhr von Ammonsalzen oder Aminosäuren.

Da Aschoff u. a. einen Einfluß des Retikuloendothels auf die Harnstoffbildung beobachtet hatte, blockiert Saito dasselbe mit kolloidem Silber oder Tusche, und führt dann Leberzellen zu. Kleine Mengen von Silber und Tusche vermehren, große vermindern die Harnstoffbildung. Die Hemmung, welche durch große Mengen herbeigeführt wird, kann durch Zufuhr von geringen Mengen von Leberzellen aufgehoben werden. R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung.

b) Metallurgie.

Urmánczy, A., **Beitrag zur Kenntnis der Korrosion rotierender Metallscheiben.** (Z. anorg. allg. Chem. **235**, 363, 1938.)

Auf einer Silberscheibe, die in HNO_3 rotiert, bilden sich Ätzlinien aus, die vom Mittelpunkt ihren Anfang nehmen und eine Ablenkung von der Drehrichtung zeigen. Die bei der Reaktion entstehenden nitrosen Gase werden in Bläschenform zentrifugal fortgeschleudert. Die Reaktionsbeschleunigung durch die nitrosen Gase war schon bekannt. Der Weg der Bläschen bestimmt die Ätzlinien. [Es muß wohl der Zusatz gemacht werden, daß spätere Bläschen bevorzugt einen der Wege von früheren Bläschen benutzen. Ref.]

Gleiches zeigt sich bei Cu- und Zn-Scheiben. Der Gesamtangriff ist nicht so groß wie bei ruhenden Scheiben, weil mit der Bewegung des Ätzmittels das Entweichen der nitrosen Gase verstärkt wird. R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Rencker, E., **Über das Härten und das Kühlen des Borsäureanhydridglases.** (C. R. Acad. Sci. **205**, 1396, 1937.)

Die Kurve der Ausdehnung des Borsäureanhydridglases mit der Temperatur setzt sich aus zwei

Geraden zusammen, die einander bei 207°, dem „Umwandlungspunkt", schneiden. 207° ist anderseits die Maximaltemperatur, von der ausgehend man ein zuvor bei tiefer Temperatur gekühltes Glas härten kann, ohne seine Eigenschaften zu verändern. Ist diese Temperatur überschritten worden, so zeigt das gehärtete Glas stets einen Ausdehnungsrest, dessen Maximum bei etwa 280° erreicht wird. Der Bereich zwischen 207° und 280° entspricht dem Erweichungstemperaturintervall. P. M.

Tone, F. J., **Die Suche nach harten Stoffen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 232, 1938.)

Der Leiter der Carborumdum Co. erzählt von der Entwicklung der modernen Schleifmittel, insbesondere Silizium- und Borkarbid, und bringt zahlreiche Mikrophotogramme und Röntgendiagramme dieser Schleifmittel-Werkstoffe. Die Eignung derselben für hochfeuerfeste Steine wird erörtert. Ein Mikroskop zur Beobachtung bei sehr hohen Temperaturen wird beschrieben. Pr.

Müller, W. J., W. Machu und W. Stidl, **Über die Auflösung von festem Wasserglas in Wasser.** (Z. anorg. allg. Chem. **236**, 232, 1938.)

Lösen sich feste Stoffe wie NaCl oder auch Kolloide wie Leim in Wasser, so bleibt die chemische Zusammensetzung unverändert. Bei den sauren Wassergläsern, die wesentlich mehr SiO_2 enthalten als dem Na_2SiO_3 entspricht, bleibt beim üblichen Lösen in Wasser ein SiO_2-reicherer Teil als unlöslicher Rückstand, dessen Entfernung aus der Lösung der Technik einige Schwierigkeit macht.

Es wird gezeigt, daß man zu noch höheren Konzentrationen kommt, wobei die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials gewahrt bleibt, wenn man mehr von dem festen Wasserglas einträgt, als gelöst werden soll; wenn man also weniger Wasser als üblich nimmt. [Das hat vielleicht irgend eine Beziehung zu Wo. Ostwald's Bodenkörperregel. Ref.]

Bei gleicher Konzentration weisen die bei 100° erhaltenen Wasserglaslösungen eine geringere Viskosität als die bei 150 oder 170° erhaltenen. Das weist auf eine größere Stabilität der ersteren hin. Wahrscheinlich ist auch die Erhitzungsdauer von Einfluß. R. E. Lg.

Norton, F. H., **Ein Instrument zur Messung der Bearbeitbarkeit von Tonen.** (J. Amer. ceram. Soc. **21**, 33, 1938.)

Ein rohrförmiges Versuchsstück wird einer raschen Torsion unterworfen. Das Spannungs-Formänderungs-Diagramm („stress-strain") wird aufgenommen. Pr.

d) Photographie.

Sheppard, S. E., R. H. Lambert und R. D. Walker, **Mechanismus der optischen Sensibilisierung von Silberhalogeniden durch Farbstoffe.** (Nature [London] **140**, 1096, 1937.)

Auch bei AgBr-Solen kann man den (1927) von Leszynski beobachteten Effekt finden, daß durch ein an das AgBr adsorbiertes Erythrosinmolekül bis zu 20 Ag-Ionen entladen werden kann. Jedoch ist hierzu die Anwesenheit eines Halogen-Akzeptors notwendig [der bei Leszynski wohl durch die Gelatine gegeben war]. Bei Abwesenheit des Akzeptors bleicht der Farbstoff aus; bei Anwesenheit desselben nicht.

Es wird angenommen, daß der Farbstoff den Primäreffekt katalysiert, ohne sich selbst zu verändern. R. E. Lg.

Holch, H., **Versuche mit Photogelatine als Schutzkolloid.** (Photogr. Ind. **35**, 852, 1937.)

Läßt man $^1/_2$ Milliäquivalent AgBr in 1 Liter einprozentiger Gelatinelösung entstehen, so verstärkt sich die Trübung beim nachfolgenden Digerieren bei 50° C in sehr verschiedenem Maße je nach der verwendeten Gelatineart. [Die gleiche Gelatine wird nach verschiedener Art der Quellung und Auflösung ebenfalls Unterschiede ergeben. Ref.]

Es wird kaum zu unterscheiden sein, was durch unmittelbaren Zusammentritt der AgBr-Teilchen bedingt ist und was durch Ostwald-Reifung. Denn die Ergebnisse im elektrolytreichen und elektrolytarmen Medium waren wieder zu abhängig von der Gelatineart [und wohl auch von deren Gelatose-Gehalt]. Bei der einen blieb die Trübung lange Zeit unverändert. Bei einer anderen konnte die Trübung rasch bis zum 30fachen des Anfangswertes steigen. Beziehungen zur Viskosität sind nicht vorhanden. R. E. Lg.

Frieser, H., **Mikrokinematographische Untersuchungen über die direkte Schwärzung und Entwicklung von Bromsilberkristallen.** (Photogr. Ind. **35**, 853, 1937.)

Bindemittelfreie AgBr-Kristalle wurden aus ammoniakalischer Lösung gewonnen. Im Licht erfolgt die Schwärzung an bevorzugten Stellen. Unter Natriumnitrit und anderen Sensibilisatoren ist die Bedeckung des Kristalls mit fein verteiltem Ag dagegen gleichmäßig.

Bei der Entwicklung erfolgt die Ag-Abscheidung sowohl bei bindemittelfreien wie bei bindemittelhaltigen Kristallen an einigen bevorzugten Punkten. R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Wilga, J., **Apparat für Plastizitätsmessungen von Kautschuk und Gummi.** (Przemysl Chemiczny **21**, 249, 1937.)

Beschreibung eines neuen Plastometers für Plastizitätsmessungen bei konstanter Temperatur. Die Messungen gestalten sich einfach so, daß die Ab- und Zunahme der Dicke von beschwerten, in Scheibenform geschnittenen Prüfstoffen, in bestimmten Zeitintervallen abgelesen wird. Es werden Versuchsergebnisse angegeben, welche die Gebrauchsfähigkeit des neuen Apparates schildern sollen. R. S.

Stevens, H. P., J. W. W. Dyer und J. W. Rowe, **Reinigung und Konzentration von Kautschuklatex unter besonderer Berücksichtigung der Dialyse.** (J. Soc. chem. Ind. (London) **56**, 397T, 1937.)

In einem beweglichen Dialysator von etwa 16 Liter Inhalt wird festgestellt, wie sich verschiedene Stoffe aus dem Latex dialysieren lassen. Es schlägt sich dabei eine konzentrierte Paste von Latex auf der Dialysemembran nieder. Die Bildung der Paste steht in einer Beziehung zum Molekulargewicht der dialysierenden Stoffe. Wenn man den Latex verdünnt, so kann man die Pastenbildung ausschließen. Wenn man gewöhnlichen oder dialysierten Latex in irgend einer Form verdampft, so zeigt der dialysierte Latex den Vorteil, daß sein Konzentrat eine geringere Viskosität aufweist. Pr.

Starkweather, H. W., und H. W. Walker, **Widerstandsfähigkeit von Neoprene gegen Wasser.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **29**, 1380, 1937.)

Mit MgO angesetzte Neoprenemischungen ziehen sich in Gegenwart von Wasser zusammen, weil das

MgO hydratisiert wird. Will man eine Widerstandsfähigkeit gegen Wasser erhalten, die höher liegt als bei „smoked sheets", so muß die Neoprenemischung mit Mennige in Gegenwart der Aktivatoren ZnS und Brenzkatechin angesetzt werden. Widerstandsfähigkeit gegen Wasser bei erhöhter Temperatur wird durch Kolophoniumzusatz gewährleistet. Ist Schwefel zugegen, so nimmt die Widerstandsfähigkeit gegen Wasser ab, sowohl in Mischungen mit Magnesia wie in solchen mit Mennige. Pr.

Lucas, F. F., **Ultraviolettmikroskopie von *Hevea*-Latex.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 146, 1938.)

Die Ultraviolettmikroskopie ermöglicht eine weitgehende Vergrößerung des Auflösungsvermögens im Bilde; viele Stoffe zeigen eine selektive Absorption im Ultraviolett; sehr kleine Objekte lassen sich optisch erfassen. — Beschreibung des Mikroskops und der Arbeitsweise. — Viele Teilchen fast kolloider Größenordnung lassen sich klar beobachten und messen. 90 Proz. der Teilchen zeigen $< 0{,}5\,\mu$ Größe. Ihre Form ist meist kugelig; daneben finden sich längliche und irreguläre Teilchen. Viele der kleinsten Partikel scheinen ihre Ladung zu verlieren und sich den größeren anzulagern. Mögliche Effekte der ultravioletten Bestrahlung werden besprochen. — Zahlreiche ausgezeichnete Mikrophotogramme sind beigegeben. Pr.

Kemp, A. R., **Zusammensetzung und Struktur von *Hevea*-Latex.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 154, 1938.)

In 1 g 40proz. Latex, deren mittlere Teilchenmasse $5{,}4 \cdot 10^{-14}$ g beträgt, finden sich $7{,}4 \cdot 10^{-12}$ dieser Teilchen. — Verschiedene Faktoren beeinflussen den Wassergehalt des Kautschuks im gepreßten Koagulat aus frischem und aus behandeltem Latex. Im Mittel verbleiben 11 Proz. Wasser im frischen Latex und bis zu 22 Proz. im gealterten enteiweißten Kautschuk aus mit Alkali behandeltem Latex. Scheinbar wird dieses Wasser mechanisch an den Kohlenwasserstoff-Kolloidteilchen festgehalten. Die Plastifizierung beim Mahlen führt vermutlich die Hülle der Kohlenwasserstoff-Gelteilchen in Kautschuksol über infolge auftretender Oxydation. Pr.

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebemittel.

Shafee, M., und J. L. Sarin, **Stärkegewinnung aus der Wasserkastanie.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **29**, 1436, 1937.)

Die in Britisch-Indien als „Sangara" bezeichnete Stärke aus der Wasserkastanie, *Trapa bispinosa*, wird nach einer neuen Methode gewonnen. Messungen und praktische Versuche ergeben die volkswirtschaftliche Bedeutung dieser Stärke für Zwecke der Textil- und Nahrungsmittelindustrie. Pr.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Speitmann, M., **Die plastographische Messung polymerhomologer Zustände bei Kunstharzen im Hinblick auf die Verformungstechnik.** (Chemiker-Ztg. **61**, 415, 1937.)

Die Firma Brabender, Duisburg, hat zur Prüfung dieser Frage eine Maschine mit der Bezeichnung „Plastograph" ausgearbeitet. Die Viskositätsprüfung geschieht nach dem Konsistenz-Diagramm. Dieses erlaubt die Beurteilung des erreichten polymerhomologen Zustandes für alle Arten von Harzen. Der Kondensationsgrad läßt sich ermitteln. Die Viskositätsänderung des Harzes kann beobachtet werden bei verschiedenen Temperaturen oder, bei Einhaltung einer Temperatur, während verschiedener Zeiten. Die plastographischen Untersuchungen deuten mittelbar auf Fehlerquellen in der Füllstoffbeschaffenheit. Das Verfahren gestattet die unmittelbare Beurteilung der Lagerfähigkeit von Preßmischungen. Pr.

Fritz, F., **Cupren als Korkersatz.** (Chemiker-Ztg. **61**, 737, 1937.)

Cupren $(C_7H_6)_n$ soll als Korkersatz brauchbar sein. In Deutschland bei der Herstellung von Linoleum dürfte man von Fasern befreites Torfmehl zweckmäßiger hierfür verwenden können. Man könnte aber die lockere Struktur des Cuprens beibehalten und die Teilchen am Rand leicht verkleben, wobei Kautschuklösungen, Vinylpolymere und dergleichen verwendet werden könnten. Pr.

Bowlby, W. D., **Lacküberzüge auf Papieren.** (Paper Trade J. **105**, H. 7, 43, 1937.)

Die Verwendung derselben hat namentlich in Amerika sehr zugenommen. Meist wird Nitrozellulose benutzt. R. E. Lg.

Anonym, **Das Eindringen von Öl in Papier.** (Paper Trade J. **105**, H. 8, 39, 1937.)

Optische Methode: Die Zunahme des Durchscheinens von Licht beim Eindringen des Öls wird gemessen. R. E. Lg.

Schorger, A. W., und M. J. Schoemaker, **Hydroxyalkyläther der Zellulose.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **29**, 114, 1937.)

Ausgehend von Äthylenoxyd oder von Äthylenchlorhydrin, die man auf α-Zellulose aus Holzstoff einwirken läßt, welche vorher mit 30 proz. NaOH behandelt wurde, erhält man besonders gute, wasserlösliche Produkte, wenn man dieselben erst einfriert und dann wieder auftaut. Das Alkali wird zum Schluß mit verdünnter H_2SO_4 neutralisiert. Filme aus diesem Stoff sind Viskosefilmen überlegen. Besprechung von Anwendungsmöglichkeiten in der Lackindustrie. Nach der Äzetylierung ist das Produkt direkt azetonlöslich und bildet Filme mit guten physikalischen Eigenschaften. Kunstseide aus Hydroxyalkylzelluloseäther zeigt nur die nötige Naßfestigkeit, wenn in ihr ein Harnstoff-Formaldehyd-Harz gebildet wird. Pr.

Koch, W., **Eigenschaften und Anwendungen von Äthylzellulose.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **29**, 687, 1937.)

Besprechung der Eigenschaften und der Herstellung technischer Äthylzellulose mit 47—48 Proz. Äthoxylgehalt. Der Werkstoff läßt sich verwenden bei der Herstellung plastischer Massen, zum Vermahlen von Pigmenten, als biegsamer Überzug für Papier, Tuch und Leder und als elektrisches Isoliermittel. Pr.

Clewell, J. H., und H. W. Paine, **Pigmente, Lack- und andere Farben für plastische Massen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **29**, 750, 1937.)

Beschreibung der Verarbeitung verschiedener Farbzusätze zu plastischen Massen auf Nitrozellulosebasis. Gewisse Unreinigkeiten vermögen die Entfärbung katalytisch zu beschleunigen; solche müssen ausgeschlossen werden. Die bei der Verarbeitung vorkommenden höheren Temperaturen müssen ertragen

werden. Es muß von Fall zu Fall geprüft werden, ob ein mit Nitrozellulose verträglicher Farbstoff auch mit Azetylzellulose verwendbar ist. Pr.

Stamm, A. J., und L. A. Hansen, **Stärkste Beschränkung des Schrumpfens und Quellens von Holz. Einfluß der Erhitzung in verschiedenen Gasen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **29**, 831, 1937.)

Erhitzt man trockenes Holz über die Temperatur der beginnenden thermischen Zersetzung in verschiedenen, aber trockenen Gasen, so wird die Hygroskopizität irreversibel vermindert und damit dem Schrumpfen und Quellen entgegengearbeitet. Bei gleichen Temperaturen wirkt eine oxydierende Atmosphäre stärker als eine reduzierende. Erhöht man im letzteren Fall die Behandlungstemperatur, so erzielt man jedoch den gleich starken Effekt. Die Verdunkelung der Holzfarbe folgt der Abnahme der Wasseraufnahmefähigkeit, unabhängig von der Wärmegeschichte. Beim Einlegen in Wasser nach der Wärmebehandlung tritt die ursprüngliche Hygroskopizität nicht wieder auf. Heizt man in wasserdampfhaltiger Atmosphäre, so bleibt der permanente Effekt der Hygroskopizitätsminderung aus. Pr.

Carswell, T. S., und H. L. Morrill, **Zyklohexylamin und Dizyklohexylamin. Eigenschaften und Verwendung.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **29**, 1247, 1937.)

Diese alizyklischen Amine, seit 1893 bekannt, werden neuerdings in USA. technisch hergestellt. Die Amine und ihre Derivate finden u. a. Anwendung als Plastifizierungsmittel, Korrosionsverzögerer, Kautschukzusätze, Farbstoffe, Emulsionsbildner, Seifen in der chemischen Reinigung, Adsorbentien für saure Gase. Pr.

Esselen, G. J., und F. S. Bacon, **Rohstoffe für die Industrie der plastischen Massen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 125, 1938.)

Die mineralischen und vegetabilen Rohstoffe der Haupttypen der plastischen Massen werden aufgeführt. Da durchaus die Möglichkeit besteht, die Zwischenprodukte umzustellen, so ist eine Verknappung der Rohstoffbasis eigentlich ausgeschlossen. Pr.

Beyschlag, R., **Über Möglichkeiten der Gewinnung von Zellstoff aus Lignit.** (Papierfabrikant **36**, 105, 1938 und gleichlautend: Braunkohle **37**, 193, 1938.)

Die Erhaltung der Holzstruktur im Lignit stört die Briketherstellung aus Braunkohlen sehr. Um Zellstoff daraus zu gewinnen, muß der Aufschluß milde sein, damit die schon etwas angegriffene Faser möglichst wenig leidet. Lassen sich die bisher geglückten Laboratoriumsversuche ins Große umsetzen, so könnten — bei einer Ausbeute von 15 Proz. — in Deutschland jährlich 1 Million Tonnen Zellstoff aus Lignit gewonnen werden. R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Kittelberger, W. W., **Verhältnis der Feuchtigkeits-Durchlässigkeit zur Haltbarkeit bei Anstrichfarbensystemen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 328, 1938.)

Die ursprüngliche Durchlässigkeit für Feuchtigkeit sagt allein über die Haltbarkeit bei strengen Witterungstests nichts aus. Die Permeabilität nimmt auch mit der Zeit kaum zu, bis der Farbfilm rissig wird und die Feuchtigkeit durch die Risse in das Holz dringt. Pr.

Meissner, A., **Isolierstoffe mit erhöhter Wärmeleitfähigkeit.** (Jb. Forsch.-Inst. AEG. **4**, 1, 1936.)

Durch Zugabe von Kristallen wie die des natürlichen Quarzsandes kann die Wärmeleitfähigkeit von organischen Isolierstoffen bis zum achtfachen gesteigert werden, ohne Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit. Dadurch kann in Gleichstrommagneten, Lautsprechern usw. bis zu 40 Proz. Kupfer gespart werden.

Quarzsand besteht aus abgerundeten piezoelektrischen Quarzkriställchen von solchem Unterschied der Teilchengröße, daß der größte Füllfaktor gewährleistet ist. Gebrochener Quarz, das Quarzmehl der Porzellanfabriken, ist nicht geeignet, weil durch die scharfen Kanten und Bruchflächen der Wärmeübergang behindert und der Füllfaktor vermindert wird. R. E. Lg.

Oberbach, J., **Die neuere Technik und Entwicklung des Teerstraßenbaues.** (Chemiker-Ztg. **61**, 413, 1937.)

Beim Teer ist der Viskositätsgrad von entscheidender Bedeutung für sein praktisches Verhalten. Zur Erhöhung der Wetterfestigkeit des Teeres wird von der I. G. Farbenindustrie eine Teerveredelung angestrebt. Für stark beanspruchte Landstraßen ist die Teer-Misch-Makadam-Bauweise die beste, da der Teer-Makadam kalt aufgebracht wird. Pr.

Zahn, K., und F. Drexler, **Leinöl und Leinölmischungen als Schutzmittel für Natursteine.** (Angew. Chem. **50**, 681, 1937.)

Der Schutz von Bauwerken gegen Verwitterung läßt sich auf Grund der langjährigen Versuche im großen am besten ausführen mit Leinöl, das infolge der Porosität der Steine tief eindringt. Das Leinöl läßt sich noch verbessern, wenn es mit Paraffinalkoholen versetzt ist; das Wasser tropft dann von der Oberfläche leichter ab. Pr.

Bogin, C., und H. L. Wampner, **Auslegungen der Daten über Verdampfung auf Grundlage des Verhaltens von Lösungsmitteln in Lackfilmen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **29**, 1012, 1937.)

20—25 Proz. der Lacklösungsmittel sind noch vorhanden, wenn die Filme aufhören zu fließen. Fühlen sich Lackfilme trocken an, so können sie noch 10—15 Proz. der Lacklösungsmittel enthalten. Bei der üblichen Art der Lufttrocknung kann ein Lackfilm nach einer Woche noch 5—8 Proz. flüchtiger Bestandteile enthalten. Ist der Film erst fest geworden, so geht der Verlust an flüchtigen Lösungsmitteln nur sehr langsam vor sich und hängt vor allem ab von der Flüchtigkeit des am schwersten verdampfenden Bestandteiles. Eine neue Methode wird angegeben, um das Verhalten beim Verdampfen in vergleichsmäßiger Form aufzuzeichnen. Näheres im Original. Pr.

Rinse, J., und W. H. G. Wiebols, **Das Quellen von Filmen aus trocknenden Ölen in Wasser.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **29**, 1149, 1937.)

Eine Methode zur Messung der Quellung solcher Filme mit 1—2proz. Genauigkeit wird im einzelnen beschrieben. Man bestimmt die Gewichte der trockenen und feuchten Filme auf Unterlagen aus Zinnblech von 70 · 70 · 1 mm. — Für Unterwasseranstriche ist das Tungöl dem Leinöl überlegen. Bleisikkativ wirkt besonders günstig bei Filmen aus Tung-,

Oiticica- und Synourinölen, da hier der Polymerisationsprozeß bei der Filmbildung überwiegt. Kobaltsikkativ ist dagegen besonders gut bei Leinölfilmen, weil es hier in erster Linie auf die Oxydation bei der Filmbildung ankommt. — Außer dem Quellen wird auch das Trocknen der Filme und ihre Auslaugung durch Wasser gemessen. Die Daten geben Einblick in die Probleme der Farb- und Lackfilme. Pr.

Wilkes, B. G., und J. N. Wickert, **Synthetische aliphatische Netzmittel.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **29**, 1234, 1937.)

Die Natriumsalze der sekundären aliphatischen Alkoholsulfonate sind neue technisch erzeugbare oberflächenaktive Stoffe. Einzelangaben über ihre Netzfähigkeit, Oberflächenspannung und Dispergierfähigkeit für Kalkseifen bei verschiedenen p_H und daraus sich ergebende praktische Anwendungsbereiche. Die Stoffgruppe trägt die Bezeichnung „Tergitol". Pr.

Vincent, H. L., **Durch Sauerstoff induzierte Gelierung ungesättigter Polyester.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **29**, 1267, 1937.)

Lineare Polyester von Glykolen mit ungesättigten zweibasischen aliphatischen Säuren erleiden einen durch Sauerstoff induzierten Gelierungsvorgang, wie man ihn bei trocknenden natürlichen Ölen kennt. Oxydationsmittel und Kobaltsalze befördern den Trocknungprozeß. Durch die hier gemachten Beobachtungen wird die Theorie gestützt, daß die Gelierung auf einer dreidimensionalen Polymerisation beruht. Diese Stoffklasse besitzt keine konjugierten Doppelbindungen; deshalb wird die Meinung angezweifelt, daß derartige Bindungen für das Trocknen natürlicher Öle unbedingte Voraussetzung seien. Pr.

Ellis, C., **Kunstharzfliesen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 20, 1938.)

Beschreibung der Herstellung künstlicher Fliesen mit Kumaronharz als Bindemittel. Pr.

Bücherbesprechungen.

Piezoelektrizität des Quarzes. Von Ober-Reg.-Rat Dr. Adolf Scheibe. XII, 233 S. mit 175 Abb. (Dresden 1938, Theodor Steinkopff.) Preis RM 16.—, geb. RM 17.—.

Ein Buch von seltener Klarheit und voll einer Fülle von Anregungen setzt hier die gute Tradition der „Forschungsberichte" würdig fort. Klare Schilderungen der experimentellen Anordnungen insbesondere vieler eigener Arbeiten des Verfassers wechseln mit ausführlichen theoretischen Betrachtungen. Die übersichtliche Gliederung der Stoffes in drei Hauptteile: Statische Piezoelektrizität des Quarzes, der Quarzkristall als Resonator, quarzgesteuerte Röhrensender sowie ein umfangreiches Verzeichnis des Schrifttums erhöhen den Wert des Buches. Seine Anschaffung wird für jeden Forscher und jede Bücherei eine seltene Bereicherung darstellen. Teichmann.

Kolloidchemische Grundlagen der Textilveredlung. Von E. Valkó. XI, 701 Seiten mit 346 Textabbildgn. (Berlin 1937, Verlag J. Springer.) Preis RM 57.—, geb. RM 60.—.

Der Verfasser, einer der bekanntesten Mitarbeiter Wo. Pauli's, besitzt ein großes literarisches Geschick, eine ausgezeichnete Literaturkenntnis und eine vorbildliche Arbeitskraft. Das vorliegende umfangreiche Buch faßt aus der überreichen Literatur über die Kolloidchemie der Textilveredlung das wichtigste zusammen und bringt es in übersichtlicher Form unter kolloidchemische Gesichtspunkte. Sollte es noch Fachgenossen geben, welche der Meinung sind, das Textilgebiet sei wie in früheren Jahren ausschließlich eine Domäne des organischen Chemikers — mit der wunderlichen Begründung, daß Textilien ja „organische Körper" wären — so wird ein solcher Fachgenosse bei einer Durchsicht des vorliegenden Buches vielleicht seine Meinung ändern. Die Eigentümlichkeiten von Gelen und Solen, welche als Grundsysteme in der Textilveredlung auftreten, erfordern experimentelle Methoden und theoretische Gesichtspunkte, die über die üblichen Methoden der organischen Chemie hinausgehen. Der Verfasser sagt selbst: „Den Gegenstand der vorliegenden Darstellung bilden diejenigen physikalisch-chemischen Erscheinungen, die den mannigfachen Veredlungsvorgängen der tierischen, pflanzlichen und künstlichen Faserstoffe in der Textilindustrie zugrunde liegen. Da diese Erscheinungen sich hauptsächlich in den submikroskopischen Kanälen der Faserstoffe und an den Grenzflächen der Fasern abspielen, ist bei ihrer Behandlung die vorwiegend kolloidchemische Betrachtungsweise zwangsläufig. Selbstverständlich werden daneben die konstitutiven Zusammenhänge, die letzten Endes auch für das kolloidchemische Verhalten bestimmend sind, nicht vernachlässigt". Für die Herausstellung dieses Gesichtspunktes verdient der Verfasser Zustimmung und Dank aller Kolloidchemiker.

Ein Überblick über die Kapitelüberschriften zeigt die Reichhaltigkeit des Inhalts: 1. Konstitution, Molekülmodell und Kristallstruktur der Faserstoffe. 2. Zur Morphologie und Histologie der Fasern. 3. Mizellartextur der Faserstoffe. 4. Die Wasseraufnahme der Faserstoffe. 5. Wolle und Seide als amphotere Elektrolyte. 6. Das elektrische Grenzflächenpotential der Zellulose. 7. Die Merzerisierung der Baumwolle. 8. Die Merkmale der Schädigung von Zellulosefasern. 9. Chemische Veränderungen der Wolle. 10. Filzen und Walken der Wolle. 11. Kolloidchemie der Farbstoffe. 12. Kolloidchemie der Färbevorgänge. 13. Das Verhalten der Farbstoffe auf der Faser. 14. Kolloidchemie der Seifen. 15. Kolloidchemie der Netz-, Emulgier- und Waschvorgänge. 16. Kolloidchemie der Stärke und der Gummis.

Die Literatur über diese Gebiete ist so groß, daß der Verf. sich natürlich beschränken mußte. Man findet besonders die neueren Arbeiten, ja die allerneuesten vorwiegend berücksichtigt, ein Verfahren, das die Lektüre des Buches sehr interessant macht und dem Ziele, einen Querschnitt durch den augenblicklichen Stand der Forschung zu geben, auf direktestem Wege zustrebt. Freilich sind bekanntlich nicht grundsätzlich wissenschaftliche Arbeiten wie Eier um so besser, je frischer sie sind, und das Problem der Bewertung zumal neuer theoretischer Ansichten wird um so schwieriger, je jünger eine wissenschaftliche Neuerung ist. Hier liegt auch eine Stelle, wo Meinungsverschiedenheiten zwischen den Fachgenossen regelmäßig auftreten werden. Man muß dem Verf. zugestehen, daß er meist in sehr geschickter Weise sich bemüht, immer wieder zu vermitteln und möglichst vielen der verschiedenen Meinungen gerecht zu werden.

Die Darstellung ist eine streng wissenschaftliche und macht keine Konzessionen in bezug auf besonders leichte Verständlichkeit. Das Buch wendet sich zunächst an die Forscher auf diesem Gebiete. Es ist also ein Nachschlagewerk für die Fachgenossen aus der Praxis, die sich darüber orientieren wollen, in welcher Weise heute die Erscheinungen der Praxis wissenschaftlich gedeutet werden. Sehr willkommen und hilfreich dazu sind die zahlreichen Textfiguren, die der Verf. aus den verschiedensten Abhandlungen zusammengetragen hat. Es ist bemerkenswert und gleichzeitig nachdenklich, wie groß die Zahl der Zeitschriften ist, aus denen der Verf. das Material für sein Buch hat zusammentragen müssen. Diese hier zum erstenmal gegebene „Schau" über die Kolloidchemie der Textilveredlung wird von großer Wichtigkeit sein für die Weiterentwicklung dieses ebenso wissenschaftlich interessanten wie technisch bedeutungsvollen Gebietes der angewandten Kolloidchemie. —

Es wurde hervorgehoben, daß der Verf. sich bemüht hat, den verschiedenen wissenschaftlichen Gesichtspunkten innerhalb der Kolloidchemie der Textilveredlung gerecht zu werden. Nur gegenüber einem Kapitel muß der Unterzeichnete in dieser Beziehung allerdings Bedenken erheben.

Als einer der eifrigsten Vertreter der Pauli'schen Schule steht der Verf. auf dem Standpunkte einer möglichst weitgehenden „Molekularisierung" der Kolloiderscheinungen. Sole werden so weitgehend als nur irgend möglich betrachtet „als ob" sie gewöhnliche Elektrolyte wären. Die Teilchengröße z. B. wird als irrelevant angesehen. Dieser Standpunkt, dem der Berichterstatter bekanntlich seit jeher als einseitig entgegen getreten ist, kommt nirgends schärfer im vorliegenden Buche zum Ausdruck als in dem Kapitel über die Kolloidchemie der Farbstofflösungen. Hier geht die einseitige Betrachtung so weit, daß sie nicht nur zu einem unvollständigen Bild des augenblicklichen Standes unserer Kenntnisse auf diesem Gebiete führt, sondern daß dem Verf. im Eifer auch sachliche Ungenauigkeiten unterlaufen. So hat der Unterzeichnete im Abschnitt über Farbe und Teilchengröße vergeblich wenigstens nach einem Hinweis auf die umfangreichen Arbeiten verschiedener Forscher über den Kongorubin-Umschlag Umschau gehalten. Die bis in alle Einzelheiten vorliegende Übereinstimmung des Kongorubin-Umschlags mit dem Goldumschlag — man benutzt bekanntlich ja auch eine Rubinzahl neben der Goldzahl — ist von allen Fachgenossen, welche diese Erscheinungen etwa selbst geprüft haben, wiedergefunden worden und ist damit sichergestellt. Desgleichen gehorcht dieser Farbumschlag wie der des Goldsols der Schulze-Hardy'schen Koagulationsregel bzw. neuerdings sogar dem I. A.K.-Satz. Das experimentelle Verhalten des Kongorubins wird m. a. W. überzeugend von „kolloidchemischen" und nicht von „elektrochemischen" Variablen beherrscht, — wobei die Anführungsstriche zu beachten sind. Auf diese umfangreichen und prinzipiell wichtigen Versuche wird auch nicht mit einem Wort hingewiesen. Freilich äußerte Wo. Pauli selbst auf der Kolloidversammlung in Frankfurt (1930) auch noch angesichts der systematischen Messungen von E. Wiegel an polychromen Silbersolen Zweifel darüber, ob diese Farben selbt beim Silber mit der Teilchengröße zusammenhängen. Es ist eigentümlich, daß manche Kolloidchemiker in dieser Richtung offenbar päpstlicher sind als der Papst. A. Hantzsch bekannte sich in seinen späteren Arbeiten durchaus zu der Meinung, daß „sekundäre Farbänderungen", z. B. die Hypsochromie des Kongorots oder Benzopurpurins in überschüssigem Alkali auf Änderungen des Dispersitätsgrades zurückzuführen sind, und R. Willstätter führte die Farbverschiedenheiten seines Chlorophylls in verschiedenen organischen Lösungsmitteln als ganz selbstverständlich auf die zugeordneten molekularen und kolloiden Zerteilungszustände zurück. Es erscheint nicht objektiv, solche Tatsachen und diese Schlüsse einer ganzen Reihe hervorragender Fachgenossen in einer „Kolloidchemie der Farbstoffsole" einfach wegzulassen. Oder ein anderes Beispiel: Die enorme Diffusionsbeschleunigung mancher Farbstoffe in 50 Proz. Alkohol führt der Verf. nicht auf eine Teilchenverkleinerung in diesem Lösungsmittelgemisch zurück, sondern auf den Nernst'schen „Traktor-Effekt" der kleinen Ionen auf das Kolloid-Ion. In welcher Weise letzterer Effekt bei 50 Proz. Alkohol ein Maximum erreichen soll, geht aus dem betreffenden Satz aber nicht hervor und ist auch nicht einzusehen. Dabei übersieht der Verf., daß in den betreffenden Arbeiten auch Siedepunktsbestimmungen dieser Lösungen veröffentlicht wurden, die ebenfalls eindeutig auf eine Teilchenverkleinerung in dem mittleren Gemisch hinweisen. Wie einseitig eingestellt an dieser Stelle der Verf. ist, zeigt ein Satz wie auf Seite 382: „Die Theorie von Wo. Ostwald, wonach die Ursache des Farbumschlags (bei Benzidinfarbstoffen) die Veränderung der Teilchengröße ist, kann jedoch heute, wenigstens in einer Anzahl von Fällen, als widerlegt gelten." Wir haben hier den in der Geschichte der Wissenschaften gar nicht so selten zu beobachtenden Fall vor uns, daß einem Autor eine Theorie unterstellt wird, die er niemals aufgestellt hat. Der Unterzeichnete hat niemals, auch nicht in seinen allerersten Veröffentlichungen vor über 30 Jahren, eine allgemeine kolloidchemische Theorie des Farbumschlags der Indikatoren oder auch nur der Benzidinfarbstoffe aufgestellt. Er hat ausdrücklich nur davon gesprochen, daß „unter diesen Farbumschlägen sich auch solche kolloidchemischer Natur befinden sollten", und hat diese viel beschränktere These am Beispiel des Kongorubins, wie er meint, genügend erhärtet. Die Beziehung Teilchengröße und Farbe ist von ihm ausdrücklich nur als eine unter vielen (z. B. neben elektrochemischen und konstitutionschemischen) Variablen aufgefaßt worden. Die wiederholten Hinweise hierauf (vgl. z. B. die Hauptarbeit in Kolloid-Beih. **10**, 179, 1919) hat der Verf. nicht beachtet. Eine nicht aufgestellte Theorie kann aber auch nicht widerlegt werden, und der zitierte Satz erneuert sehr überflüssiger Weise ein Mißverständnis, das der Unterzeichnete schon vor ca. 20 Jahren glaubte endgültig richtiggestellt zu haben.

Ähnlich wie dem Unterzeichneten ergeht es natürlich auch anderen Forschern, z. B. R. Haller, R. Auerbach usw., die ebenfalls nicht wie der Verf. von vornherein an hochmolekulare Farbstofflösungen mit der Auffassung herangetreten sind, daß diese Lösungen ohne weiteres wie gewöhnliche Elektrolyte behandelt werden können. Eine wirklich objektive „Kolloidchemie der Farbstofflösungen" wird alle diese, dem Verf. nicht in den Rahmen seiner individuellen Schau passenden und darum übergangenen Arbeiten wieder hervorheben, sammeln und den ihnen gebührenden Platz geben müssen.

Es pflegt ein regelmäßiges Kriterium einer fruchtbaren Theorie zu sein, auseinanderliegende Erschei-

nungen zu vereinigen und ihr Verständnis zu vereinfachen. Die Ausführungen des Verf. z. B. über die elektrochemischen Besonderheiten hochmolekularer Farbstofflösungen, Anomalien, die in gleicher Weise und gleichem Ausmaße niemals bei gewöhnlichen Elektrolyten angetroffen werden, tragen wirklich nicht den Charakter einer Vereinfachung, sondern erinnern gelegentlich schon an juristische, statt an naturwissenschaftliche Diskussionen. Fiat theoria, pereat experimentum. Bei der Lektüre des Kapitels „Kolloidchemie der Farbstofflösungen" möchte also der Leser nicht vergessen, daß es zunächst noch eine ganze Reihe kolloidchemischer Erscheinungen gibt, die hier nicht oder nur ungenügend berücksichtigt wurden. Zugleich möchte der Leser prüfen, ob die Deutung der Experimente von dem hier gewählten theoretischen Standpunkte aus wirklich den Charakter einer Zusammenfassung und Vereinfachung besitzt und schließlich auch fähig ist, neue Erscheinungen und neue Regeln vorauszusagen. Der Berichterstatter findet, daß vorläufig die Theorie der „Kolloidelektrolyte" von dem hier gewählten Standpunkte aus immer mehr den Charakter einer auf der Spitze stehenden Pyramide annimmt, d. h. immer verwickelterer und speziellerer Annahmen bedürftig wird, statt umgekehrt die Übersicht über die Erscheinungen zu vereinfachen. Immer notwendiger erscheint ihm der Versuch, das rein experimentelle hochinteressante Material z. B. der elektrochemischen Funktionen der Kolloidelektrolyte zunächst einmal möglichst ohne Theorie zusammenzustellen, und auf vergleichendem und induktivem Wege die Besonderheiten der Kolloidelektrolyte aufzubauen und zu formulieren. Die bisherige Lehre von den Kolloidelektrolyten ist ausgesprochen analytischer Natur und ihre Verdienste in dieser Forschungsrichtung sind selbstverständlich unbestreitbar. Auf eine synthetische Theorie der Kolloidelektrolyte wartet aber nicht nur der Unterzeichnete, sondern eigentlich auch Wo. Pauli, wenn er zum Schluß seines schönen Einleitungsvortrages zur Faraday-Diskussion über dieses Thema sagt: „Eine Klassifikation auf diesem Gebiet — — muß einer späteren Zeit überlassen werden" (Trans. Faraday Soc. **31**, 27, 1935). Es ist dem Berichterstatter nicht bekannt, daß die Vertreter dieser analytischen Forschungsrichtung jemals in systematischer Form „synthetische" Fragen aufgestellt und bearbeitet haben etwa von folgender Art: „Zeigen Kolloidelektrolyte wie Farbstoffe dieselben Funktionen von Leitfähigkeit und Solkonzentration wie normale hochdisperse Elektrolyte? Gilt für Kolloidelektrolyte das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz oder das Kohlrausch'sche Wurzelgesetz, oder die Beziehung von Kraus-Bray, oder eine andere? In welcher Richtung liegen die Abweichungen gegenüber hochdispersen Elektrolyten? Weisen diese Abweichungen vielleicht auf allgemeinere Leitfähigkeitsgesetze disperser Systeme hin, innerhalb derer — oder als deren Grenzfälle — die bekannten Gesetze hochdisperser Elektrolyte auftreten?" Und ähnliche Fragen. —

Betrachten wir das Buch nochmals im Ganzen, so kann der Berichterstatter nur seine aufrichtige Anerkennung für die vorliegende Leistung aussprechen. Vielleicht wird in einer zweiten Auflage Gelegenheit sein, auch jene anderen Gesichtspunkte und Tatsachen zu berücksichtigen, die das Gebiet ebenfalls zu beleuchten vermögen, und die der Verf. auf Grund seiner speziellen Einstellung nach der Meinung des Berichterstatters nicht genügend deutlich gesehen und dementsprechend auch nicht genügend gewürdigt hat. Wo. O.

Experimentelle Einführung in die unorganische Chemie. Von Heinrich Biltz. 21. Aufl., neu bearbeitet von Wilhelm Klemm und Werner Fischer. VI und 172 Seiten mit 24 Figuren und 1 Tafel. (Berlin und Leipzig 1937, Verlag Walter de Gruyter & Co.) Preis geb. RM 5.80.

Die bekannte Einführung in die unorganische Chemie von Heinrich Biltz ist in der 21. Auflage von W. Klemm und W. Fischer neu bearbeitet worden. Beim Festhalten an der bewährten Einteilung und dem Rahmen des Stoffes hat das Buch eine neue Seele bekommen. In allen Kapiteln ist es modernisiert und in den Erklärungen und Begründungen der chemischen Vorgänge anschaulich vertieft worden. Die theoretischen Ausführungen und Kapitel sind zwar erweitert, aber straffer und exakter formuliert und an Beispielen und neuen Versuchen klar und eindringlich erläutert. Sie bedeuten deshalb auch keine Erschwerung oder Belastung, sondern verhindern das beim Anfänger häufig zu beobachtende Bestreben, die Vielheit der Erscheinungs- und Umsetzungsformen gedächtnismäßig festzuhalten und zu erlernen, indem sie das Verständnis für die Zusammenhänge erleichtern. Dazu tragen auch die Hin- und Rückverweise mit Angabe der Seitenzahlen bei Anwendungsbeispielen sehr wesentlich bei. Gerade der Anfänger wird es dankbar begrüßen, wenn er das Neue, zwar Begriffene, aber noch nicht Befestigte bei Anwendungsbeispielen durch Hinweise rasch sich zugänglich machen und durch wiederholtes Nachlesen verankern und erweitern kann. Hilft das Büchelchen ihm so, seine Grundlagen zu vertiefen, so setzt es ihn weiterhin in die Lage, sein Wissen sinnvoll an Hand ausführlicherer Lehrbücher zu erweitern. Durch die anregende Darstellung wird der Wunsch nach weiterem Eindringen wachgerufen, und diese Erweckung des Interesses und der Freude am vermehrten Wissen ist meines Erachtens eine der wesentlichsten Grundlagen jeden Lehrerfolges.

Der Unterzeichnete hat im vergangenen Semester im Anfängerpraktikum (bei 40 erstsemestrigen Studierenden) den Wert der Anleitung praktisch erproben und ihre vermehrte Wirkungsweise feststellen können, die neben anderem darin zum Ausdruck kam, daß die Studierenden weit mehr als früher von sich aus mit vernünftigen Fragen an die Lehrenden herantraten.

Kleine Unrichtigkeiten (so z. B. S. 15 die Definition der Säuren (man denke an NH_3, C_2H_5OH) oder S. 16 der Salze, oder der Gegensatz über das auf S. 27 gegenüber S. 30 Gesagtem bezüglich der Farbe der Cu-Ionen oder S. 71 die irrige Auffassung über das Verhalten vom Br_2-Wasser usw.) können bei der Neuauflage ebenso vermieden werden, wie die leider häufigen Druck- und Formulierungsfehler (wie z. B. S. 56 $NaSO_4$, S. 85 das Fehlen von 3 H_2O in der Gleichung, oder die verschiedene Formulierung des Natriumzinkats S. 95 und 104, oder S. 114 $[Fe(SCN_3)]_2$, oder S. 120 $[Cr_2O_7]^{2+}$ oder S. 142 die Gleichung über die Thioarsenatbildung und S. 145 über die Oxydation des Arsens und S. 152 die Zersetzung des $KClO_3$ und schließlich der Formel über die Metaborsäure auf S. 164), die aber den inneren Wert des Buches nicht herabmindern. Es ist im Gegenteil dieser ausgezeichneten und in der Neuauflage wesentlich verbesserten Anleitung die ihr gebührende weiteste Verbreitung zu wünschen. A. Simon.

Patent-Teil.

Pharmazeutische Industrie und Kolloidchemie, IV.

Ein Überblick über die kolloidchemisch bedeutungsvollen pharmazeutischen Patente aus den Jahren 1934 und 1935.

Von Ing. Dr. Paul Neuschul (Prag). (Eingegangen am 17. Febr. 1938.)

(Aus dem Forschungslaboratorium Prag II/1482. Vorstand: Dr. Siegwart Hermann.)

II. Gruppe*): Pharmazeutische Patente, in denen die Herstellung von Produkten beschrieben wird, die selbst nicht notwendigerweise in kolloider Verteilung sind, die jedoch kolloide Stoffe z. B. Schutzkolloide, Quellmittel, Gelierungsmittel usw. oder andere oberflächenwirksame Stoffe, wie Adsorbentien, als zur Erzielung der beabsichtigten Wirkung nötige Substanzen enthalten.

Die stabilisierende Wirkung lyophiler Kolloide auf kolloid- oder grobdisperse Verteilungen verschiedener Stoffe besitzt wohl die größte Bedeutung sowohl in der reinen als auch in der angewandten Kolloidchemie. Es kann deshalb nicht wundernehmen, wenn diese wichtige Eigenschaft auch von der pharmazeutischen Industrie weitgehend verwertet wird und diese Verwertung in der Patentliteratur ihren Niederschlag findet. Schon in der vorigen Mitteilung*) wurde in einem Teil der besprochenen Patente der stabilisierenden Wirkung von Schutzkolloiden Erwähnung getan, die zur Erzielung und Erhaltung der feinen Verteilung angewandt werden mußten. Ich will auf diese Patente hier nicht weiter eingehen, obzwar sie mit der gleichen Berechtigung auch in dieser Gruppe besprochen werden könnten. Ich will vielmehr hier jene Patente anführen, bei denen die Schutzwirkung der lyophilen Kolloide überragende Bedeutung für die Darstellungsmethode besitzt bzw. bei denen es sich um die Herstellung von Verteilungen handelt, die keine kolloiden Dimensionen anstreben.

Die Syngala, Fabrik für chemisch-synthetische und galenische Arzneimittel G.m.b.H., Wien[57]), stellt ein Arzneimittel her, welches gegen Anämie Anwendung finden soll und das aus einer grünen Masse besteht, die außer Chlorophyll 2 Proz. Fe und 2,5 Proz. Cu enthält und die als Dispersion in Gummiarabikum, Gelatine u. dgl. Anwendung finden soll. Durch Zerstäubungstrocknung werden nach dem Verfahren der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel[58]) aus kolloiden Emulsionen Pulver hergestellt, z. B. wird aus einer Emulsion, die aus 20 Proz. Paraffin, 4,5 Proz. Gelatine, 2 Proz. Borsäure, 10 Proz. Aluminiumsulfat und 63 Proz. Wasser besteht, nach dem Verfahren ein Pulver hergestellt, das etwa 55 Proz. Paraffin enthält und in Wasser kolloidal verteilbar ist. Die zugesetzte Gelatine dürfte dabei die Rolle des Schutzkolloids spielen und die Reversibilität der Löslichkeit bedingen. Walter Kruse und Maximilian J. Fischer, Leipzig[59]), ließen sich die Herstellung von oligodynamischem Silberchlorid zu Desinfektionszwecken schützen. Sie schlagen das AgCl durch Elektrolyse aus einer chloridhaltigen Lösung mit Benutzung eines bestimmten Stromes an der silbernen Anode nieder, wobei als Elektrolyt eine mit Schutzkolloid versehene NaCl- oder HCl-Lösung verwendet wird. Silberne oder versilberte chirurgische oder hygienische Instrumente können dabei als Anode angewandt werden und erhalten so antiseptische Eigenschaften. Haltbare Lösungen von anästhesierend wirkenden Stoffen stellt die I. G. Farbenindustrie A. G., Frankfurt a. M.[60]), durch Zugabe eines Protamins und eines Pflanzenschleimes zu pharmakologisch wirksamen Stoffen her. Die Lösungen können zu Injektionszwecken Verwendung finden. Eine Reihe von Patenten derselben Firma schützt die Herstellung nichtflockender Lösungen eiweißhaltiger Heilmittel[61]). So kann z. B. eine Lösung von Thyreoglobulin durch Zusatz von protalbinsaurem Natrium oder von Insulin durch Na-Albuminat stabilisiert werden. Nach einem weiteren Patent[62]) erhält man beständige Hormonpräparate durch Auflösen von Hormonen gemeinsam mit hochmolekularen Eiweißstoffen und Ausfällen der Lösung. Es wird z. B. eine Lösung von gepulvertem Hypophysen-Hinterlappen-Hormon in Eisessig mit protalbinsaurem Natrium, das ebenfalls in Eisessig gelöst wurde, oder aber mit normalem Serum oder einer Lösung von Gelatine in Eisessig versetzt. Dann erfolgt Ausfällen der Lösung mit Azetonäther oder Alkoholäther. Die Emulgierung fettlöslicher Vitamine besonders aus Fischleber erfolgt nach einem Patent, das ebenfalls der I. G. Farbenindustrie A. G.[63]) erteilt wurde, durch Zusatz von Emulgierungsmitteln wie Tragant und Gummiarabikum. Man erhält so Verteilungen, deren Wirksamkeit sich auch nach vierwöchentlicher Aufbewahrung bei 40° C nicht ändert. In ähnlicher Weise stellen Lloyd A. Hall und Caroll L. Griffith, Chicago[64]), ein Vitaminpräparat dar, indem Vitaminkonzentrat, wie bestrahltes Ergosterin oder Lebertranextrakt, mit Akaziengummi, Tragant und Wasser versetzt, mit $NaHCO_3$ auf ein p_H von 5,5—6 eingestellt und homogenisiert wird. Die Emulsion soll als Heil- oder Nährmittel unter Zugabe von Syrup, Orangenöl usw. Verwendung finden. Eine andere Art der Herstellung von Emulsionen aus fetten Ölen, besonders aus Lebertran, beschreibt das Patent von Egon Martin Müller, Bremen[65]). Danach

*) I. Gruppe vgl. vorhergehende Mitteilung III. Kolloid-Z. **80**, 248 (1937).

[57]) Brit. P. 436791 vom 13. 4. 1934.

[58]) Schweiz. P. 168722 vom 20. 3. 1933.

[59]) Schweiz. P. 174464 vom 18. 8. 1933; Brit. P. 428764 vom 15. 8. 1933.

[60]) Brit. P. 412208 vom 16. 12. 1932.

[61]) Öst. P. 144185 vom 28. 6. 1934; Schweiz. P. 178361 vom 27. 6. 1934; Ung. P. 113625 vom 30. 6. 1934.

[62]) Brit. P. 435195 vom 17. 3. 1934.

[63]) Brit. P. 425998 vom 26. 9. 1933.

[64]) USA. P. 2022464 vom 17. 2. 1933.

[65]) Brit. P. 421126 vom 14. 6. 1933.

mischt man Zucker und (oder) Honig und Bindemittel, wie Carragheenmoos, Tragant, mit Kalziumsaccharaten, worauf das Öl zugesetzt und die Masse emulgiert wird. Foster Dee Snell u. Cyril S. Kimball, Brooklyn[66]), verwenden zum Emulgieren von Ölen aller Art einen gemischten Emulgator, der aus einem trockenen Gemisch von 37 Teilen Mehl, 5 Teilen Tragantpulver, 2 Teilen Pektin und 1 Teil Gummiarabikumpulver besteht. Die mit diesem Emulgator hergestellte Ölemulsion in Wasser dient mit geeigneten Zusätzen zur Herstellung der verschiedensten Präparate, z. B. von Eiskremen, Haarwässern, Desinfektionsmitteln usw. Ebenfalls zur Herstellung von Desinfektionsmitteln benützt man das Verfahren nach dem Patent von Pease and Partners Ltd., Darlington, England[67]). Der desinfizierende Bestandteil besteht aus Ölen, Ölderivaten, wie z. B. aus Kreosotöl, die mit Wasser in Gegenwart eines Schutzkolloides, z. B. Gelatine oder Stärke, emulgiert werden. Vor der Bildung des Gels können der Emulsion weitere Stoffe, z. B. fein verteilter Schwefel, zugesetzt werden. Einen grundsätzlich anderen Weg schlägt das Patent von E. R. Squibb and Sons, New York[68]), ein. Danach erhalten kolloide oder wirkliche Lösungen von therapeutisch wirksamen Verbindungen in tierischen und pflanzlichen Ölen und in Mineralölen sowie diese Öle selbst, soweit sie pharmakologische Eigenschaften besitzen, einen geringen Zusatz eines Emulgators, z. B. eines Salzes, eines sulfonierten Öles oder eines Monoesters des Triäthanolamins oder eines mehrwertigen Alkohols mit einer höher-molekularen Fettsäure. Diese Zubereitungen sollen die Eigenschaft haben, daß sie sich im menschlichen Körper durch Emulsionsbildung mit dem vorhandenen Wasser gut verteilen.

Die stabilisierende Wirkung von natürlichem oder künstlichem Serum, die auch schon oben in dem Patent der I. G. Farbenindustrie (siehe Fußnote 62) erwähnt wurde, verwertet das Patent von Carl Weill, Berlin-Charlottenburg[69]), zur Herstellung haltbarer, für Injektionszwecke geeigneter Emulsionen von in Wasser unlöslichen oder schwer löslichen Arzneimitteln. Diese Substanzen werden in Benzylalkohol gelöst und mit natürlichem oder künstlichem Serum z. B. aus Rinderblut zu einer Emulsion vereinigt, oder es wird das Arzneimittel in einer aus Benzylalkohol und Serum hergestellten Emulsion verteilt. So sollen sich z. B. Kampfer, Chinidin, Koffein, Glykoside usw. lösen lassen. Ludwig Berend, Wiesbaden[70]), ließ sich ein Verfahren zur Herstellung von Gipsmassen für Verbandzwecke schützen, welche nach Zusatz von Zellulose, Kautschuk, Harz usw. mit Wasser vermengt in Breiform verwendet werden. Man gibt danach z. B. zu einer Lösung von Kupferoxydammoniak-Zellulose Ligninpaste, Leder- oder Knochenleim, Keratin usw. als Schutzkolloid hinzu, bringt zur Trockene und vermischt mit Gips. Man kann der Masse z. B. auch Chrysarobin einverleiben, wobei ein gegen Hautkrankheiten wirksames Präparat erhalten wird. Nach dem Patent der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel[71]) kann man einen Arzneimittelträger darstellen, der sich besonders für Zäpfchen eignen soll und aus 90 Teilen Natriumazetat und 5 Teilen Äthylharnstoff oder Harnstoff oder Azetamid neben Emulgatoren, wie Lezithin, Kasein, Dextrin, Albumin, Agar, Tragant, Gummiarabikum, Stärke oder dgl. besteht. John James Edgar Pugh und Mayor, Aldermen and Burgesses of the Borough of Buxton, Buxton, England[72]), stellen ein Badepräparat für Moorbäder her, indem Torf mit Soda in einem geschlossenen Gefäß mit Dampf unter Überdruck erhitzt wird. Um eine kolloide Aufschwemmung zu erhalten, wird außerdem noch glutenhaltiges Mehl und Stärke hinzugefügt. Nach einem Patent der Soc. Anon. des Savonneries Lever, Frankreich[73]) kann man wirksame germizide Mittel gewinnen, wenn man Emulgiermitteln, wie Seifen, Derivaten von höheren aliphatischen Alkoholen, Pflanzenschleimen, Agar-Agar oder Gelatine ein aromatisches Quecksilbersalz oder auch Jod, Hexylresorzin, Chlorthymol oder Chloramin zusetzt. Die Mischungen sind für medizinische feste, pastenförmige und flüssige Seifen, Rasierkreme, Haarwässer usw. verwendbar.

In ausgedehntem Maße benützt man auch die stabilisierende bzw. emulgierende Wirkung lyophiler Kolloide bei der Herstellung der verschiedenartigsten Nahrungs- und Genußmittel, wie Eiscremen, Kakao- oder Milchgetränken usw. Insbesondere in der amerikanischen Industrie haben Schutzkolloide ihrer stabilisierenden Wirkung wegen bei Bereitung solcher Erzeugnisse vielfach Anwendung gefunden. So stellt die Firma Lloyd L. Schade, Kansas City, USA.[74]), ein Eiskonfekt her, indem zu einer Mischung von Wasser, konz. Milch, Gelatine und Zucker, Glyzerin, Agar-Agar, NaCl, Geschmackstoffe, sowie Früchte oder Schokolade zugesetzt werden. Die Masse wird dann ohne Rühren zum Gefrieren gebracht. An Stelle von Agar-Agar kann man auch Dextrin, Stärke, Akaziengummi oder Tragant, anstatt Gelatine auch Eialbumin, Kleber oder dgl. verwenden. Eine Mischung von Akazien- und Karayagummi und isländischem Moos verwendet das Verfahren der Kraft-Phenix Cheese Corp., Chicago[75]), zum Stabilisieren emulgierter Nahrungsmittel, besonders von Milch enthaltenden Produkten, Eiscremen, gewissen Käsesorten, Milchschokoladengetränken u. dgl. Im Ausführungsbeispiel wird eine Mischung von 65 Teilen Akaziengummi, 35 Teilen isländischem Moos und 15 Teilen Karayagummi genannt, die in einer Menge von 0,5 bis 1 Proz. dem Produkt zugefügt wird. Das jetzt vielfach gebrauchte Pektin wird bei der Erzeugung eines Nährmittels nach dem Patent der Alete Pharmazeutische Produkte G. m. b. H., München[76]), als Schutzkolloid verwendet. Danach wird Kartoffel- oder Getreidestärke z. B. mit Hilfe von Fermenten aus Aspergillusarten in α-Richtung zu einem Maltose-Dextrin-Gemisch abgebaut und unter Zusatz von Zitronensäure mit pasteurisierter Milch vermischt, der vor dem Ansäuern ein Schutzkolloid, z. B. Pektin, zugesetzt wird. Die Masse wird schließlich im Vakuum unter Rühren getrocknet. 2 Patente der California Fruit Growers Exchange, Los Angeles[77]), verwerten

[66]) USA. P. 2021027 vom 2. 4. 1930.
[67]) Brit. P. 428317 vom 6. 2. 1934.
[68]) USA. P. 1995776 vom 22. 7. 1931.
[69]) DRP. 592881 vom 27. 3. 1932.
[70]) DRP. 600879 vom 14. 5. 1932.
[71]) Schweiz. P. 178900 vom 9. 10. 1934.
[72]) Brit. P. 409157 vom 30. 6. 1933.
[73]) Franz. P. 762439 vom 17. 10. 1933.
[74]) USA. P. 2002963 vom 27. 7. 1932.
[75]) USA. P. 2007218 vom 13. 3. 1933.
[76]) Schweiz. P. 179066 vom 4. 8. 1934.
[77]) Kan. P. 328441 vom 9. 12. 1931; USA. P. 1993932 vom 2. 3. 1931.

ebenfalls die Eigenschaften des Pektins. Nach dem einen Patent werden zu Flüssigkeiten, die unlösliche feste Stoffe enthalten, geeignete Gele, z. B. Pektin zugesetzt, die die Bildung eines Bodensatzes verhindern sollen. Das andere Patent befaßt sich mit der Gewinnung eines Kakaogetränkes, das aus einer Mischung von Kakao, Zucker und einer geringen Menge von Pektin besteht und ein p_H von 5,5 oder weniger besitzt. Durch den Zusatz des Pektins soll auch hier verhindert werden, daß sich der Kakao bei der Bereitung des Getränkes mit Wasser oder Milch zu Boden setzt. Die International Patents Development Co., Wilmington[78]), ließ sich ein Verfahren zur Herstellung einer beständigen Milch- und Schokoladensuspension schützen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß 1 bis 3 Proz. Stärke und 0,01—0,2 Proz. gummiartige Stoffe als Stabilisatoren zugesetzt werden, und die Mischung auf Temperaturen von 170—200° F erhitzt wird. Die gleiche Firma[79]) stellt einen Schokoladensirup her, indem Stärke, eine geringe Menge Agar-Agar, Pektin, irisches Moos, Tragant o. dgl. und Wasser auf etwa 205° F unter Rühren ungefähr 10 Minuten erhitzt wird und dann Schokolade und Zucker beigemischt wird. Auch das Patent von George Grindrod, Oconomowoc, USA.[80]), beinhaltet die Herstellung haltbarer Getränke. Danach setzt man, um ein Getränk zu erhalten, in welchem sich weder die festen Bestandteile absetzen, noch sich die Fettsubstanzen abscheiden, ein Bindemittel, z. B. Agar-Agar, zu. Bei der Bereitung eines Kakaogetränkes vermischt man z. B. 30 Teile Kakao, 110 Teile Zucker, 50 Teile Magermilchpulver, 0,5—1 Teil trockenes Agar-Agar mit 800 Teilen Wasser, homogenisiert die Masse und läßt Wasserdampf auf sie einwirken. Nun läßt man die Flüssigkeit unter ständigem Bewegen abkühlen. Eine haltbare Suspension aus Milch wird nach dem Verfahren von Charles L. Patterson USA.[81]) gewonnen, indem Milch bei etwa 62° C pasteurisiert, dann mit einer geringen Menge von Gelatine versetzt, auf etwa 47° gekühlt, schließlich mit flüssiger Hefe beimpft und unter hohem Druck homogenisiert wird. In ähnlicher Weise kann nach dem Patent von Otto Goll, Deutschland[82]), eine homogene Sauermilch bereitet werden, indem vorzugsweise pasteurisierte Voll- oder Magermilch vor dem Gerinnen unter Umrühren mit einer wässerigen Lösung von 0,20—0,25 Proz. Gelatine und 0,40—0,75 Proz. Zucker versetzt und dann mit einer Kultur von Milchsäurebakterien beimpft wird. Ein Zusatz von Stabilisatoren soll nach John Norman Dean, Kent, und William Gardner, London[83]), eine Verfeinerung des Geschmacks von Senf bewirken. Dabei ist es nötig, Senfmehl bei einer Temperatur von etwa 60° C mit Wasser und Milch und einem Zusatz von Gummiarabikum oder Pektin einige Zeit zu erwärmen. Die Stabilisierung von Gasblasen bezweckt ein Patent der Standard Brands Inc., New York[84]). Zu den üblichen Backpulvern, die entweder durch die Einwirkung von Säuren oder sauren Salzen auf Bikarbonat CO_2 abspalten, gibt man einen gummiartigen viskosen Stoff, z. B. Karayagummi, Agar-Agar, Tragant, Gelatine, wodurch die Gasblasen besser im Teig gehalten und regelmäßig verteilt werden sollen.

Im weiteren sind Patente zu besprechen, die die Eigenschaft der lyophilen Kolloide benutzen, beim Eintrocknen oder Ausfällen aus ihren Lösungen homogene Filme zu bilden. Dadurch kann die Oberfläche der behandelten Substanz vor der Einwirkung unerwünschter äußerer Einflüsse bewahrt werden. Nach dem Patent von Dr. J. Braun u. Co. G. m. b. H., Freiburg i. Br.[85]), kann das zur Herstellung von Amalgammischungen für Zahnfüllungen verwendete Material in einer Ampulle gemeinsam aufbewahrt werden, indem das Quecksilber vom Metallfeilicht durch eine Schicht von Gelatinegallerte getrennt wird. Vor dem Gebrauch wird durch Erwärmen der Ampulle die Trennungsschicht aufgelöst und eine Mischung der einzelnen Bestandteile ermöglicht. Ein Zusatzpatent von August Karreth, München[86]), zu dem schon früher besprochenen DRP. 583388 (vgl. Mitt. II) befaßt sich wiederum mit der Herstellung schaumentwickelnder Präparate, bei welchen zwischen den schaumerzeugenden und den schaumentwickelnden Stoffen eine die Diffusion erschwerende Zwischenschicht angeordnet ist. Die Haltbarkeit eines Backpulvers soll nach dem Patent der Rumford Chemical Works, Rumford[87]), dadurch erhöht werden, daß seine beiden Bestandteile Soda und saures Phosphat durch Schutzhüllen aus Gelatine-, Stärke- oder Zuckerlösungen so voneinander getrennt gehalten werden, daß sie beim Lagern nicht miteinander reagieren können.

Die orale Verwendbarkeit von Medikamenten scheitert häufig daran, daß die betreffenden Stoffe von der Magensalzsäure oder den Magenfermenten zerstört werden. Die Einnahme dieser Medikamente in Gelatinehüllen, die den Magen unzerstört passieren sollen, bedeutete demnach für die Therapie einen wesentlichen Fortschritt, doch keine vollständige Lösung des Problems. In den Berichtsjahren wurde an K. Lüdecke, Berlin[88]), ein Patent erteilt zur Herstellung von mit wässerigen Lösungen gefüllten Gelatinekapseln. Diese sollen von besonderer Bedeutung sein bei der Einführung von Arzneizubereitungen, wie z. B. Insulin, die in ungeschützter Form von den Magenfermenten abgebaut werden würden. Nach dem Verfahren von Karl Wilhelm Schmidt, Deutschland[89]), wird eine leicht lösliche Kapsel zur Aufnahme von Medikamenten hergestellt, die aus einer Mischung von leicht löslichen Salzen (z. B. Kochsalz, Zucker oder Harnstoff) mit Stärke, Tragant oder Seife als Steifmacher besteht. Als Verschluß dient ein Pfropfen von Kakaobutter. Außer den Medikamenten enthält die Kapsel noch eine Art Brausepulver aus Weinsäure und $NaHCO_3$, das nach dem Feuchtwerden durch die Gasentwicklung die Kapsel vollends sprengt. Einen Überzug über Kapseln, Suppositorien und andere medizinische Produkte erzielt man nach dem Patent von Jean Grosso, Belgien[90]), indem man den zu schützenden Körper in plastische Massen, wie z. B. Zelluloid, Nitrozellulose, Azetylzellulose, Kautschuk, Gelatine u. dgl. taucht und nach dem Verdampfen der Lösungsmittel auf bekannte Weise, z. B. mit Formal-

[78]) USA. P. 1989758 vom 23. 1. 1933.
[79]) USA. P. 2014623 vom 6. 8. 1934.
[80]) USA. P. 1993511 vom 30. 10. 1934.
[81]) USA. P. 1994496 vom 21. 12. 1931.
[82]) Franz. P. 760634 vom 9. 9. 1933.
[83]) Brit. P. 412967 vom 6. 1. 1933.
[84]) USA. P. 2000160 vom 10. 8. 1928.
[85]) DRP. 598829 vom 2. 11. 1932.
[86]) DRP. 613310 vom 28. 11. 1930.
[87]) USA. P. 1951328 vom 16. 5. 1931.
[88]) DRP. 593271 vom 7. 11. 1931.
[89]) Franz. P. 772435 vom 25. 4. 1934.

dehyd oder Bichromat, härtet. Rudolf Ditmar, Graz[91]), stellt ein Mittel zum Schutz der Epidermis gegen Infektionen und zur Abheilung von Hautkrankheiten her, indem reine handelsübliche Naturkautschukmilch oder Kautschukmilchkonzentrat mit solchen Desinfektionsmitteln in wässeriger Lösung versetzt wird, welche die Kautschukmilch weder nach langem Stehen verdicken, noch den Kautschuk aus der Milch ausfällen (z. B. mit p-Toluolsulfonchloramid-Na). Außerdem können der Kautschukmilch noch besondere Heilmittel, z. B. kolloide Metalle, zugesetzt werden. Ein Mittel, das die Hautporen dicht abschließt und so z. B. gegen staubende Dünge-, Pflanzenschutz-, Beizmittel u. dgl. Schutz gewähren soll, ließen sich die Bayerischen Stickstoffwerke A.G., Berlin[92]), patentieren. Es wird so dargestellt, daß in verdünnte siedende Milch Stärke und Gelatine eingebracht und das erstarrte Gemisch gegebenenfalls nach einem Zusatz von HCOH mit Alkohol und Glyzerin verdünnt wird. Nach einem Patent von W. A. Bogdanow und W. D. Jankowski, USSR.[93]), wird das Gerinnen von Blut verhindert, wenn die zum Aufbewahren des Blutes dienenden Gefäße mit einer Schicht überzogen werden, die aus 2—3proz. Agar-Agar, Gelatine- oder Kollodiumlösung und einem Blutsterilisationsmittel besteht. Die Herstellung geformter Heilmittel mit gehärteter Oberfläche gelingt nach dem Patent der I. G. Farbenindustrie A. G., Frankfurt[94]), durch Überziehen mit Gelatine, Keratin, Zucker, Gummiarabikum oder Zellulosederivaten. Zum Beispiel werden Kohletabletten in eine mit 60proz. Zuckerlösung beschickte Rührtrommel eingebracht. Die so behandelten Tabletten sollen nicht mehr abfärben. Ein Zusatzpatent der gleichen Firma[95]) befaßt sich mit dem Frischhalten von leicht verderblichen Waren. Obst, Eier, Fleischwaren oder Schnittblumen werden entweder mit Methylzellulose oder anderen wasserlöslichen Verbindungen der Zellulose, der Stärke und nahestehender Umwandlungsprodukte mit Homologen und Analogen des Äthylenoxyds überzogen. In ähnlicher Weise verwenden 2 Patente von Wilhelm J. H. Hinrichs, Hamburg[96]), Kautschukmilch zum Überziehen von Früchten bzw. von Eiern, Wurst, Räucherwaren, sonstigen Nahrungsmitteln, Tapeten, Holzfournieren, Geweben u. dgl. Zu dem Zwecke wird die Kautschukmilch zunächst konzentriert, durch Auswaschen von ihren schädlichen hygroskopischen Bestandteilen befreit und dann gegebenenfalls unter Zusatz von Konservierungsmitteln mit Wasser auf einen Kautschukgehalt von etwa 42—45 Proz. verdünnt. Desinfizierende Mittel, färbende Stoffe, sowie Füllmittel können zugesetzt werden. Nach dem Verfahren von Robert Feix, Deutschland[97]), geschieht das Umhüllen von Nahrungsmitteln, wie Käse, Würste, Fleisch, Eier, Konditoreiwaren u. dgl., um sie vor dem Austrocknen, vor atmosphärischen Einflüssen und Befall durch Mikroorganismen zu bewahren, durch Überziehen mit einer Lösung oder Suspension hydrophiler Kolloide, wie Pektin oder Gelatine und nachherigem Trocknen.

[90]) Franz. P. 774446 vom 12. 6. 1934.
[91]) Öst. P. 142023 vom 9. 8. 1933.
[92]) DRP. 596898 vom 25. 9. 1931.
[93]) USSR. P. 39936 vom 31. 12. 1932.
[94]) Brit. P. 407919 vom 24. 6. 1932.
[95]) Schweiz. P. 172062 vom 15. 11. 1932 (vgl. hierzu DRP. 588467).
[96]) DRP. 608995 u. 610018 vom 16. 3. 1933.
[97]) Franz. P. 773413 vom 18. 5. 1934.

Das Verfahren gibt auch die Möglichkeit zur Erzeugung einer künstlichen Rinde auf Schmelzkäse durch wiederholtes Eintauchen in eine z. B. 5—15proz. wässerige Lösung von Pektin und wiederholtes Antrocknen der gebildeten Überzugsschicht.

In den Berichtsjahren wurden noch einige Patente erteilt, die Verfahren zum Überziehen verschiedener Nahrungs- und Genußmittel schützen. So werden z. B. nach dem Patent der Capsito Products Ltd., Sydney, Australien[98]), die zu konservierenden Stoffe mit einem Gemisch aus Gelatine, Zucker, Na_2SO_4, Thymol, $K_2Cr_2O_7$ und ausreichenden Mengen Wasser überzogen. An Stelle von $K_2Cr_2O_7$ kann auch Chromalaun treten, und die mit Überzügen versehenen Stoffe können noch mit Lösungen von Eisensalzen behandelt werden. Die Soc. Anon. des Fromageries Bel, Frankreich[99]), hingegen stellt eine Überzugsmasse für Nahrungsmittel und Bedarfsgegenstände, wie Seifen, her, indem Milchkasein in eine Lösung von Borax (bzw. Natriumphosphat) und Natriumbikarbonat in Wasser eingetragen und hierauf Glyzerin und Gelatine hinzugefügt wird. Man überzieht durch Eintauchen oder Bestreichen. Zum Überziehen von teilweise getrockneten Früchten, wie Rosinen, Feigen, Datteln, Pflaumen, verwendet die Sun-Maid Raisin Growers of California[100]) eine Emulsion aus Wasser, Zucker, einem pflanzlichen Öl und Pektin, wobei Dextrin oder Gummiarabikum als Emulgatoren dienen. Als Zusatzpatent zu dem austr. P. 8714/1932 ließ sich die I. C. Hutton Proprietary Ltd., Melbourne, Australien[101]), ein Verfahren zum Umhüllen von Pökelfleisch u. dgl. schützen. Und zwar wird auf den vorher aufgetragenen bituminösen Überzug eine Schicht, bestehend aus Kasein nebst geschmeidig machenden und gerinnungsfördernden Mitteln aufgetragen. Man bringt z. B. 100 Teile Kasein, 15 Teile Borax und 10 Teile Glyzerin in 600 Teilen Wasser zur Lösung. Zuletzt wird die Überzugsmasse mittels einer Formaldehydlösung gehärtet. Ein Verfahren von Fraisse und Co., Frankreich[102]), verwendet ebenfalls Kasein, um Röstkaffee frisch zu erhalten, indem man die gerösteten Bohnen mit einer wässerigen Natriumbikarbonat enthaltenden Kaseinlösung imprägniert und im Luftstrom trocknet. Die Bohnen erhalten dadurch auch ein glänzendes Aussehen. Zum Glasieren von Backware kann Kasein gemeinsam mit anderen hydrophilen Kolloiden Anwendung finden, wie aus dem Patent von Fernand Sornet, Philippe Grospierre u. Jean Garchery, Frankreich[103]), hervorgeht. Danach wird eine Masse, die in der Hauptsache aus einem löslichen Milchpulver besteht, dem Gummiarabikum, Dextrin, Albumin, Eipulver oder Karamel zugesetzt wird, in wenig Wasser gelöst und auf Backwaren gestrichen.

Im folgenden sollen Patente besprochen werden, bei denen die Quellfähigkeit lyophiler Kolloide, also die Aufnahme und Bindung von Flüssigkeit eine besondere Rolle spielt. 2 Patente verwerten diese Eigenschaft der Kolloide zur Herstellung von blutstillenden Mitteln. Nach dem Verfahren des Chemischen Werkes Dr. Klopfer G. m. b. H., Dres-

[98]) Austr. P. 16434/1934 vom 20. 2. 1934.
[99]) Franz. P. 780762 vom 24. 1. 1934.
[100]) USA. P. 2005184 vom 23. 6. 1933.
[101]) Austr. P. 17806/1934 vom 31. 5. 1934.
[102]) Franz. P. 782081 vom 19. 2. 1934.
[103]) Franz. P. 759594 vom 8. 11. 1932.

den[104]) werden pulverförmige pektinhaltige Stoffe mit mindestens 10 Proz. Pektingehalt mit einer alkoholischen Lösung von FeJ_2 und freiem Jod behandelt. Nach Abdestillieren des Alkohols hinterbleibt ein orangegelbes Pulver. Das Mittel zum augenblicklichen Verschließen von Wunden, wie es die Soc. An. Extraction, Schweiz[105]), bereitet, besteht aus unlöslichen quellfähigen Stoffen, wie Tragant oder Johannisbrotkernmehl. Das letztere wird zunächst gesiebt, dann getrocknet, bei 130° C schwach geröstet und sterilisiert. Darauf wird die Masse mit einer 10proz. Lösung von Trichlorisobutylalkohol in Alkohol verrührt und der Alkohol verdampft. Auch eine 10proz. Lösung von Jod in Chloroform ist anwendbar. Die Masse soll mit den aus der Wunde austretenden Flüssigkeiten in kurzer Zeit widerstandsfähige und elastische Wundverschlüsse geben.

In anderen Patenten werden die gequollenen Stoffe zur Füllung des Darmes, dadurch zur Anregung der Peristaltik, die Kolloide also als Abführmittel verwendet. So gibt James Henry Gates, Philadelphia[106]), ein Abführmittel an, das so bereitet wird, daß man 3,5 Pfund Agar-Agar in 30 Gallonen kalten Wassers einweicht, vom Wasser abtrennt, dann mit 5 Gallonen destillierten Wassers auf 215° F erwärmt, 100 Pfund Zucker und 30 Pfund Kornsirup zusetzt und $2^1/_2$ Stunden stehenläßt. Jetzt fügt man 15 Pfund Phenolphthalein und Geschmackstoffe, ferner 2 Pfund Zitronensäure hinzu, worauf man die Masse formt und die Tabletten mit Zucker überzieht. Die Nebenwirkungen der in anderer Art als Abführmittel wirkenden Isatinkondensationsprodukte mit Phenolen sollen nach dem Patent von Richter Gedeon Vegyészeti Gyár r. t., Budapest[107]), beseitigt werden, wenn man die Produkte mit bekannten Schutzkolloiden oder adsorbierend wirkenden Stoffen mischt. Als Zusatz zu Nahrungsmitteln verwendet Camille Dreyfus, New York[108]), wasserunlösliche Zellulosederivate, z. B. Zelluloseazetat, -formiat, -propionat oder Äthyl-, Methyl- oder Benzylzellulose, die zu Mehlen oder kalt zu genießenden Nahrungsmitteln zugefügt werden. Diese Stoffe sind im Magendarmtraktus nicht löslich, sondern wirken durch Quellung verdauungsfördernd. Die Herstellung einer zähen Creme oder Wassersalbe geschieht nach dem Patent von Paul Funck, Stuttgart[109]), indem man durch rasche Abkochung gewonnenen zähen Pflanzenschleim, insbesondere Flohsamenschleim, langsam mit einer aufquellenden Droge, z. B. Tragantpulver versetzt. Die Creme soll durch Speichel nur langam angegriffen werden.

Die Erhöhung der Backfähigkeit von Mehl erfolgt nach Erich Hauff, Deutschland[110]), dadurch, daß während irgendeines Fabrikationsstadiums des Backmehles Quellstärken aus Saubohnen, weißen Bohnen, Erbsen oder Linsen hinzugefügt werden. Dadurch wird größeres Gebäckvolumen und bessere Krustenbeschaffenheit erzielt. Um das schnelle Austrocknen von Backwaren zu vermeiden, können nach dem Patent von Albert K. Epstein, Chicago[111]), dem Teig hydrophile Kolloide, wie z. B. Pektin, Akaziengummi oder Tragant zugesetzt werden. Diese Kolloide können vorher in festen oder flüssigen Fetten oder in Wasser angesetzt werden. Das Verfahren von William A. Whitaker, New York[112]), verwendet eine wässerige Lösung von Gelatine oder Agar-Agar, das von William A. Rooker, Jacksonville, Fla., USA.[113]), Pektin oder pektinhaltige Stoffe, die frei von Zellulose sind, zur Imprägnierung von Tabak, wodurch gute Brennbarkeit desselben gewährleistet werden soll. Um ein nicht hygroskopisches Nahrungsmittel aus Früchten herzustellen, werden nach dem Vorschlage der California Fruit Growers Exchange, Los Angeles[114]), Fruchtsäfte mit Zucker und Pektin gemischt und im Vakuum oder mittels Zerstäubungsvorrichtungen getrocknet. Das Trockenprodukt soll etwa 57 Proz. Fruchtsaftteile, 41 Proz. Zucker und 2 Proz. Pektin enthalten. Chivers u. Sons, Ltd., Theodor Rendle und Edward William Bolton, Cambridge[115]), stellen ein Gelierprodukt her, indem sie Gelatine, Wasser oder Fruchtsaft, Zucker und Fruchtsäure bei 50—85° C erhitzen, bis eine zähe, klebrige Masse erhalten wird, die beim Abkühlen zu einem harten, trockenen und nicht hygroskopischen Produkt erstarrt, während Hyman Sher, New York[116]), ein ähnlich wirkendes Produkt gewinnt durch Vermischen von Agar-Agar mit Zucker, einer genießbaren Säure, z. B. Zitronen- oder Weinsäure, $NaHCO_3$ oder NH_4HCO_3 und geeigneten Geschmack- und Farbstoffen und — zur Hemmung der Säurewirkung — mit stärkehaltigem Mehl.

Schon in einer der früheren Mitteilungen wurde auf die steigende Verwendung von Pektin hingewiesen, die sich in der großen Anzahl besonders amerikanischer Patente äußert, die diesen Stoff hauptsächlich auf dem Gebiete der Nahrungsmittelindustrie als Quell- oder Geliermittel in ausgedehntem Maße industriell verwerten. Auch in diesen Berichtsjahren gibt es eine große Anzahl solcher Patente. Ein Teil derselben wurde ja schon erwähnt, im folgenden sei noch eine Reihe weiterer zusammengestellt.

Hans Schauwecker, Schweiz[117]), stellt ein pektinhaltiges Produkt her durch Vermischen von trockenem, feinpulverisiertem Pektin mit geeigneten Mengen Zucker, besonders Dextrose und organischen Säuren, wie Zitronen- oder Weinsäure, während die Speas MFG., Co., USA.[118]), eine Mischung von Pektin, organischer Säure, wie Zitronen- oder Äpfelsäure, Zucker, z. B. Maiszucker, und Alkali- oder Kalziumphosphaten verwendet. Für die Firma Wallerstein Co., Inc., New York[119]), wurde in 2 Patenten die Herstellung von Geliermitteln geschützt, die im wesentlichen aus Pektin und $CaCO_3$ bzw. $MgCO_3$ bestehen und außerdem Zitronensäure, Weinsäure, Weinstein und Traubenzucker enthalten. In sehr ähnlicher Weise gelingt die Gelierung von Fruchtsäften nach dem Patent von Robert M. Preston, Chicago[120]), mittels Pektin, Zucker und einer

[104]) DRP. 601590 vom 13. 10. 1931.
[105]) Franz. P. 782735 vom 14. 12. 1934.
[106]) Brit. P. 430960 vom 6. 11. 1934.
[107]) Ung. P. 108773 vom 28. 12. 1932.
[108]) USA. P. 1943374 vom 8. 7. 1931.
[109]) DRP. 603528 vom 16. 1. 1932.
[110]) Franz. P. 760844 vom 13. 9. 1933.
[111]) USA. P. 1964940 vom 26. 7. 1930.
[112]) USA. P. 1954109 vom 12. 3. 1931.
[113]) USA. P. 1961866 vom 26. 6. 1931.
[114]) USA. P. 1977945 vom 17. 6. 1932.
[115]) Brit. P. 419838 vom 16. 3. 1933.
[116]) USA. P. 1974474 vom 3. 3. 1933.
[117]) Franz. P. 785151 vom 25. 4. 1934.
[118]) Franz. P. 770163 vom 14. 3. 1934.
[119]) USA. P. 1997615 und 1997661 vom 18. 7. 1933.
[120]) USA. P. 1968704 vom 7. 12. 1931.

razemischen Mischung von Weinsäure. Die Pomosinwerke G. m. b. H., Frankfurt a. M.[121]), ließen sich ebenfalls die Herstellung von haltbaren Fruchsäften und -sirupen durch Zusätze von Pektin, Zucker und Säure schützen. Eine Erhöhung der Gelatinierfähigkeit von pektinhaltigen Produkten gelingt laut Patent von I. G. A. Obergard, I. M. Chabas und P. K. Feinstein, USSR.[122]), durch den Zusatz von Äthylenglykol, Glyzerin oder Mg-, Ca- und Sr-Salzen der Glykol- oder Milchsäure. Knud Erslev, London[123]), verwendet Pektin zur Herstellung von kohlensäurehaltigen Getränken. Er sättigt eine Lösung von Pektin in Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz von Lezithin, mit CO_2, wobei das Wasser CaO-, Mg- und nitratfrei sein muß.

In einer Reihe von Patenten wird Pektin bei der Bereitung von Milcherzeugnissen angewandt. Nach dem Verfahren der Milchindustrie A. G., Wien[124]), wird Milch oder Rahm im Säuregehalt durch Zusatz von Genußsäuren, z. B. Weinsäure angereichert und mit Hilfe von Saccharose oder Glukose und Pektin zum Gelieren gebracht. Man kann auch nach dem Patent von Karl J. Monrad, Little Falls, USA.[125]), süße Vollmilch mit einem Enzym, z. B. Lab versetzen und ein Verfestigungsmittel, z. B. Gelatine, Tragant, Agar-Agar oder Gummiarabikum zusetzen. In ähnlicher Weise arbeiten Robert Feix und Emmy Scheinberger, Frankfurt a. M.[126]), welche Milch oder Rahm mit 0,5—3 Proz. eines 10proz. Pektinextraktes und gleichzeitig mit Lab versetzen, das Gemisch bei 10—16° C gerinnen lassen und aus dem erhaltenen Quark Käse bereiten. Der Quark und der Käse sollen lange haltbar sein und keinen sauren und bitteren Geschmack bekommen. An R. Feix, Frankfurt a. M.[127]), wurde ein weiteres Patent zur Herstellung von Schmelzkäse erteilt, bei welchem ebenfalls Pektin zur Anwendung gelangt.

Eine große Reihe von Patenten beschäftigt sich mit der Herstellung von Klebemassen, die für Heftpflaster, als plastisches Verbandsmaterial usw. Verwendung finden. So das von William M. Scholl, Chicago[128]), nach welchem das Klebematerial auf der einen Seite des Faserstoffbandes in Form von Ringen aufgetragen wird, weiters das von Johnson und Johnson, New Brunswick, USA.[129]), nach welchem Pflaster hergestellt werden, bestehend aus einer Cellophan- oder Papierbahn mit der üblichen Klebemasse auf Kautschukbasis und einer daraufgewalzten zweiten mit Perforationen versehenen Bahn aus Cellophan oder Papier. Johnson und Johnson, Ltd., Montreal, Kanada[130]), stellen Verbandstoffe dar, indem cellophanartige Massen mittels Wärme und Feuchtigkeit so weit verflüssigt werden, daß sie sich nach Zusatz von desinfizierenden Stoffen auf Gewebe spritzen lassen, ohne die Klebefähigkeit zu verlieren. Beim Wundpflaster von Edward Fetter, Baltimore, USA.[131]), dient als Klebemasse ein Gemisch von Rohkautschuk und Kanadabalsam, das als Antiseptikum Oxychinolin enthält. Die beiden Patente von Geza Wolf und Willy Winkelmann, Zürich[132]), schützen die Herstellung von Verbandstoffen bzw. Heftpflaster, welche mindestens zum Teil aus einem in Lösungsmitteln löslichen Gewebe bestehen. Die Firestone Tyre und Rubber Co., Ltd., Brentford, England[133]), stellt plastisches Verbandsmaterial her, indem zu Bändern verarbeiteter unvulkanisierter Kautschuk auf der einen Seite mit ZnO, Zinkstearat, Borsäure oder ähnlichen sterilisierenden Stoffen belegt wird. Durch sehr kurzes Behandeln dieser Seite mit CCl_4 oder Benzol wird ein Teil des Kautschuks wieder gelöst und eine klebende Oberfläche erhalten. Die nach dem Verfahren von Alfred Ebert, Wien[134]), mit einer Kautschukpflastermasse überzogene Binde erhält dahingegen ihre Klebfähigkeit erst kurz vor dem Gebrauch durch Befeuchten mit einem organischen Lösungsmittel und kann deshalb ohne Gefahr des Zusammenklebens der einzelnen Lagen zusammengerollt werden. Drei Patente von Jakob Stein, Brooklyn[135]), schützen die Zusammensetzung von Kautschukmischungen zur Herstellung von sanitären Artikeln, wobei in dem einen Patent auch die Verwendung von kolloidem SiO_2 vorgesehen ist. Das Verbandmittel von Käte Tretin, Deutschland[136]), besteht aus einem Baumwollgewebe oder Watte, das mit kolloiden, quellfähigen Gelen imprägniert ist, z. B. mit Quellstärke, Tragant, Carayagummi, SiO_2-Gel, $Al(OH)_3$-Gel u. dgl., gegebenenfalls unter Zusatz von geeigneten Heilmitteln. Für die Herstellung von plastischen Massen für Breiumschläge schlägt Benjamin Hill, USA.[137]), ein Gemisch von Kieselgur (z. B. Silocel), Ton und Glyzerin vor, während Llewellyn George James Jones, Sutton, England[138]), wasserfestes Papier oder Gewebe mit einer biegsamen Proteinmasse überzieht (Lösung von 15 Teilen Gelatine, 20 Teilen Glyzerin in 65 Teilen Wasser) und zwischen diese eine Schicht, z. B. von Kaolin, bringt. Zur Gewinnung einer elastischen Grundmasse für Heilmittel vermischt man nach dem Patent von Otto J. Kuhlke, Akron, USA.[139]), 537 g Gelatine mit 3 Unzen dest. Wassers, gibt zu der Masse $1^1/_2$ Unzen Glyzerin, dann 80 minims reines Rizinusöl, kocht bis zur Vertreibung des Wassers und erhält so eine dicke Masse, zu der man Antiseptika, wie Bor- oder Milchsäure oder Oxychinolinsulfat zumischen kann. Die Masse schmilzt bei Körpertemperatur.

Die große spezifische Oberfläche bestimmter Stoffe, wie Tierkohle, Silikagel, Kieselgur usw., aber auch die von lyophilen Kolloiden macht dieselben geeignet, um als Trägerstoffe für therapeutisch wirksame Substanzen zu dienen. Anderseits kann die Adsorptionswirkung dieser Stoffe benutzt werden, um unerwünschte Produkte festzuhalten und sie dadurch für den Organismus unschädlich zu machen.

---

[121]) Brit. P. 415868 vom 7. 6. 1933.
[122]) USSR. P. 40702 und 40703 vom 31. 1. 1934.
[123]) Brit. P. 430154 vom 8. 11. 1933.
[124]) Östr. P. 141511 vom 12. 1. 1934.
[125]) USA. P. 1980628 vom 23. 3. 1931.
[126]) USA. P. 1953734 vom 3. 5. 1933 und Brit. P. 420563 vom 3. 3. 1934.
[127]) Franz. P. 768695 vom 31. 1. 1934.
[128]) Kan. P. 344849 vom 4. 12. 1931.
[129]) USA. P. 1944834 vom 16. 1. 1932.
[130]) Kan. P. 347034 vom 20. 12. 1933.
[131]) USA. P. 2018517 vom 1. 4. 1933.
[132]) Schweiz. P. 171525 und 171526 vom 31. 8. 1933.
[133]) Brit. P. 408130 vom 2. 8. 1933.
[134]) Östr. P. 141646 vom 9. 2. 1934.
[135]) USA. P. 2023251 vom 10. 4. 1931; 2023252 vom 2. 2. 1932 und 2023253 vom 20. 8. 1932.
[136]) Franz. P. 766596 vom 29. 7. 1933.
[137]) Franz. P. 782399 vom 7. 12. 1934.
[138]) Brit. P. 421545 vom 15. 6. 1933.
[139]) USA. P. 2017596 vom 11. 5. 1934.

Moorman Mfg. Co., Chicago[140]), verwenden Tierkohle, aktive Kohle oder andere Adsorptionskohle, um geringe Mengen elementaren Jods festzuhalten, worauf das Gemisch mit Futtermitteln vermengt wird. Die so erhaltene Masse wird zu Blöcken gepreßt, welche ein haltbares, lagerfähiges und nicht mischbares Futtermittel darstellen, dessen Jodgehalt etwa 0,015 Proz. beträgt. Die anthelmintische Wirkung des Chenopodiumöls ist ganz ausgezeichnet, doch steht seiner Verwendung der widerliche Geschmack entgegen. Wilhelm Hinz, Berlin[141]), adsorbiert deshalb Chenopodiumöl oder -extrakt an adsorbierend wirkende Stoffe, wie medizinische Kohle oder Kieselgur. Einen ähnlichen Zweck verfolgt das Patent der I. G. Farbenindustrie, Frankfurt a. M.[142]), bei der Herstellung fester Wurmmittel. Flüssige wirksame Stoffe, wie Askaridol, Chenopodiumöl, CCl_4, $C_2H_2Cl_4$, Cymol u. dgl. werden durch Adsorption an Kieselsäure oder (Hydro-)Silikate oder deren Mischungen gebunden. Hilfsstoffe, wie Pflanzenstaub können zugemischt werden. Zum Beispiel werden 1 kg Askaridol, 0,9 kg Bentonit und 0,7 kg Kieselsäure innig gemischt und das trockene Pulver mittels bekannter Hilfsstoffe, wie Talkum, Milchzucker u. dgl. dragiert. Ein weiteres Patent derselben Firma[143]) verwertet die Adsorptionswirkung aktiver Kohle zur Verbesserung des Geruches von Enzympräparaten. Dazu werden Bakterienkulturen entweder nach Entfernung der Nährböden oder nach dem Trocknen bei niederen Temperaturen mit 0,5—10 Proz. aktiver Kohle versetzt. Die so hergestellten Enzympräparate sind praktisch geruchlos. Nach dem Patent der Metallgesellschaft A. G. und A. Datz, Frankfurt a. M.[144]), gelingt es, ein Lezithinerzeugnis herzustellen, wenn frischer Sojaschleim mit einem Trägerstoff, z. B. Kasein, Gelatine, Pflanzeneiweiß, Traubenzucker gemischt und die Masse durch Zerstäuben mit Hilfe von warmer Luft getrocknet wird. Die Asta A. G. chem. Fabrik, Brackwede, Westf.[145]), erzeugt Trägerstoffe für therapeutische und technische Zwecke, die aus einem Gemisch von Gelatine oder festen Gelatinelösungen mit HCl bestehen. Man kann in Wasser lösliche Stoffe in der mit Salzsäure versetzten Gelatine lösen, ferner auch in Wasser unlösliche, wie Kreosot, Guajakol, welch letztere auch in Lösungsmitteln gelöst sein können. Die Trägerstoffe lassen sich z. B. mit HCOH härten. Ein Heilmittel aus Rizinolsäure kann nach dem Patent von Wm. S. Merell Co., USA.[146]), gewonnen werden, indem in Wasser unlösliche Salze der Säure, z. B. das Ca- oder das Mg-Salz, zur inneren Desinfektion bei Magenerkrankungen, zweckmäßig verdünnt mit kolloidem Kaolin verwendet werden. Sophia Grunzig, Stuttgart[147]), benützt Kunstseidenmasse (Viskose) als Trägermasse für radioaktive Stoffe. Vor dem Austreten aus den Spinndüsen wird der Viskose eine neutrale Lösung von kurzlebigen radioaktiven Stoffen, z. B. von Th einverleibt, so daß die aus den Spinndüsen austretenden Fäden zu radioaktiver Kunstseide weiter verarbeitet werden können. Eine andere Methode zur Imprägnierung von Textilstoffen mit radioaktiven Substanzen gibt Franz Fattinger, Wien[148]), an, welcher nach dem Ausfällen von unlöslichen radioaktiven Verbindungen auf dem Textilgut, z. B. durch Tränken mit Lösungen von $RaBr_2$ und Nachbehandeln mit Ammonsulfatlösung, die oberflächlich oder locker anhaftenden radioaktiven Substanzen mit Wasser oder wässerigen Alkalikarbonatlösungen abspült. So wird ein Gut erhalten, das bei mechanischer Beanspruchung radioaktive Substanz nicht mehr in wesentlichem Maße verliert. Schließlich können die Fasern noch mit einem Schutzüberzug aus Gummi oder Harz versehen werden. Zur elektrolytischen Applikation von Heilmitteln durch die Haut dienen die Heilmittelträger, die nach dem Verfahren von Gedeon Richter, Vegyészeti Gyár R. T., Budapest[149]), erhalten werden. Es werden Platten aus Leim oder Gelatine gewonnen, denen wirksame Stoffe, wie Novokainhydrochlorid oder Hystamin zugesetzt werden, sowie Stoffe, die die elektrische Leitfähigkeit erhöhen, wie Elektrolyte und gegebenenfalls noch Weichmachungs- und Konservierungsmittel. Abraham Berlatsky, Chicago[150]), mischt Magermilch mit so viel Rahm, daß das Verhältnis der Fettstoffe zu den festen Nichtfetten 1:1 ist, setzt der Masse eine weitere Menge Rahm zu und fügt ihr so viel Na- oder K-Kaseinat bei, wie zur Wiedererlangung des Verhältnisses 1:1 erforderlich ist. Dann vermischt er die Masse mit kolloiden Stoffen, wie Gelatine, Tragant o. dgl., pasteurisiert und trocknet sie und preßt sie schließlich zu Würfeln. Die adsorptive Wirkung oberflächenreicher Stoffe verwendet das Patent von Germaine Barnier, Frankreich[151]), zum Entfetten von therapeutischen Produkten und Nahrungsmitteln. Diese werden mit Kaolin oder Ton gemischt, oder es werden abwechselnd Lagen aus beiden Stoffen hergestellt, die dann während 12 Stunden einem hydraulischen Druck ausgesetzt werden. Das Verfahren ist besonders für Produkte aus Fischlebern geeignet.

Schon in einer der früheren Mitteilungen wurde auf mehrere Patente aufmerksam gemacht, die sich mit der adsorptiven Entgiftung von Tabak bzw. Tabakrauch und von Kaffee beschäftigen. Auch in diesen Berichtsjahren wurden zahlreiche solcher Verfahren geschützt. Samuel S. Sadtler, Erdenheim, USA.[152]), benützt zur Entgiftung von Tabakrauch eine Mischung von kolloider SiO_2, alkalifreier Kohle und Bentonit. Als Beispiel gibt er eine Mischung von 60 Teilen Fullererde, 20 Teilen Kohle und 20 Teilen Bentonit an. Die Verbesserung des Geschmackes von Tabak geschieht nach einem Verfahren des gleichen Erfinders[153]) durch Zusatz von kolloidem $Al(OH)_3$, Al_2O_3, SiO_2, $Ti(OH)_4$, TiO_2, Bentonit, Fullererde u. dgl. Zum Absorbieren von Nikotin aus Tabakrauch wird nach dem Patent von M. V. Mijnbouw -en Handelsmaatschappij, Wonoh-Gedeh, s'-Gravenhage, Holland[154]), Watte mit einer ca. 10proz. Ferrisalzlösung in einer ungefähr normalen HCl, H_2SO_4 oder HNO_3 imprägniert. Als

[140]) USA. P. 1992673 vom 10. 4. 1933.
[141]) Brit. P. 414353 vom 25. 11. 1932 und Austr. P. 12127/33 vom 8. 4. 1933.
[142]) Ung. P. 110704 vom 15. 9. 1933.
[143]) Franz. P. 762569 vom 11. 10. 1933.
[144]) Brit. P. 417552 vom 18. 12. 1933.
[145]) DRP. 593911 vom 3. 4. 1931.
[146]) USA. P. 2019933 vom 30. 10. 1933.
[147]) DRP. 603706 vom 20. 11. 1931.
[148]) USA. P. 1995707 vom 18. 4. 1934.
[149]) Ung. P. 112290 vom 15. 2. 1934.
[150]) USA. P. 2011558 vom 28. 6. 1933.
[151]) Franz. P. 763112 vom 14. 9. 1933.
[152]) USA. P. 1985840 vom 26. 11. 1927.
[153]) USA. P. 2007407 vom 22. 3. 1932.
[154]) Holl. P. 34301 vom 2. 12. 1932.

Bindemittel kann auch eine geringe Menge von Gummiarabikum, sowie nicht mehr als 5 Proz. gepulverter Absorptionskohle hinzugesetzt werden. Weiter gelingt die Entgiftung von Tabakrauch nach dem Verfahren der I. G. Farbenindustrie A. G., Frankfurt a. M.[155]), mittels poröser Stoffe, wobei hierzu ganz oder zum Teil entwässerte Metallhydrate, insbesondere entwässertes Tonerdehydrat verwendet werden. Man vermahlt z. B. käufliches Tonerdehydratpulver zwecks Peptisation mit etwas HNO_3 und Wasser längere Zeit in einer Kugelmühle, wobei man so viel Wasser verwendet, daß die Masse gerade fließt. Man trocknet bei 100°, bringt auf $^1/_2$—2 mm Korngröße und erhitzt einige Zeit auf 550°. Man kann auch amerikanischen Bauxit oder ein nach DRP. 561713 erhaltenes weitporiges Tonerdegel verwenden. Heinrich Johannes Bender, Berlin-Charlottenburg[156]), entfernt die schädlichen Stoffe aus dem Tabakrauch durch Einsetzen einer Patrone in den Rauchkanal einer Zigarrenspitze u. dgl. Die Patrone besteht aus einem Behältnis, in dem sich ein zur Aufnahme des zum Entgiften des Tabakrauches dienendes Adsorptionsmittel befindet. Als Werkstoff für dieses Behältnis wird eine spritzbare Kunstmasse aus Zelluloseestern oder Polystyrol verwendet. Sehr ähnlich ist das Verfahren von Ernest Calvet, Frankreich[157]). Auch bei diesem wird eine mit aktiver Kohle gefüllte Patrone in den Rauchkanal von Zigarren- oder Zigarettenspitzen eingelegt. Der Behälter wird jedoch durch Kalzination von hartem Holz in Gegenwart von Wolframsilikat hergestellt. Die Rauchfilter für Tabakpfeifen von Jules Dessauer, Deutschland[158]), bestehen aus einer Kombination verschiedener Stoffe bzw. Filtermassen. Genannt werden Kieselgur, gegebenenfalls mit geschmack- und geruchlosen Chemikalien imprägniert, getrockneter oder gebrannter Ton und Kohle. Diese verschieden zusammengesetzten Filter sollen Nikotin, Pyridin und Ammoniak, sowie auch die harzigen und teerigen Bestandteile absorbieren. Die Katadyn A. G., Schweiz[159]), ließ sich ein Verfahren zur Behandlung von Tabak und Tabakwaren schützen, nach welchem Tabak u. dgl., auch Rauchgeräte durch Behandlung mit einer kolloiden Lösung oligodynamisch wirksamer Metalle imprägniert werden. Es kann auch mit der Aufschwemmung eines mit oligodynamischen Substanzen imprägnierten Trägerstoffes gearbeitet werden. Zigarettenpapier oder Zigarren- und Zigarettenspitzen lassen sich danach ebenso oligodynamisch imprägnieren, indem z. B. in die Rauchbahn der Spitzen eine Einlage oder Patrone, die mit wirksamen Substanzen imprägniert ist, eingesetzt wird. Z. B. wird Watte oder Asbest in eine $AgNO_3$-Lösung eingelegt und das Ag aus dieser durch HCOH und NaOH in Gelform ausgefällt. Oder es wird die Einlage mit $AgNO_3$-Lösung getränkt, getrocknet und bis zur Zersetzung des Ag-Salzes erhitzt. Tabak an sich wird mit einer oligodynamischen Substanz, z. B. Ag-, $AgNO_3$-, $CuSO_4$-Lösung getränkt oder befeuchtet und getrocknet. Man kann auch den Tabak mit feinem Metallpulver bestäuben, z. B. mit feinpulverigem Bolus, der 10 Proz. Silber enthält. Dadurch wird der Schimmelbefall des Tabaks verhindert und geringwertige Sorten werden verbessert.

[155]) DRP. 622636 vom 3. 9. 1932.
[156]) DRP. 596233 vom 14. 8. 1932.
[157]) Franz. P. 766247 vom 29. 12. 1933.
[158]) Franz. P. 766443 vom 3. 1. 1934.
[159]) Franz. P. 771194 vom 4. 4. 1934.

Durch Behandlung des Tabakblattes selbst mit Aluminiumsilikat, z. B. mit Bentonit in fein verteilter Form, soll es nach dem Patent von Herman Sharlit, New York[160]), möglich sein, sowohl das Aroma des Tabaks zu erhalten, als auch beim Rauchen die teerigen Bestandteile zu absorbieren. Das Entkoffeinieren von Kaffeeaufgüssen gelingt nach der Methode der Produits Silgelac, Frankreich[161]), wobei als Entkoffeinierungsmittel Silikagel verwendet wird. Man vermischt entweder den gemahlenen Röstkaffee mit dem Silikagel und gießt dann das heiße Wasser dazu oder man filtriert den Aufguß durch eine Silikagelschicht. Das Verfahren läßt sich auch auf Tee anwenden. Durch Behandeln mit siedendem Wasser wird das Silikagel nach dem Gebrauch wieder verwendbar gemacht.

Die Erniedrigung der Oberflächenspannung durch geeignete Zusätze spielt eine Rolle in dem Patent von Leo Moser, Frankfurt a. M.[162]), welcher die Oberflächenspannung in $CaCl_2$-Lösungen herabsetzt, die zu Injektionszwecken Verwendung finden sollen. Mario Mazzucchi, Mailand[163]), mischt eine wässerige Suspension von Anthraxsporen mit 2 Proz. Saponin und verwendet dieses Gemisch zur subkutanen Injektion. Durch den Zusatz soll die Virulenz und antigene Wirkung der Sporen erhalten bleiben. Dem gleichen Zweck können Zusätze von Guajakharz, Quillaja, Seifenwurzel, Senega und Sarsaparilla, jedoch nicht mehr als 10 Proz. dienen. Zur Herstellung eines Desinfektionsmittels versetzen H. Bähnke, F. Peters und E. Melhose, Berlin[164]), Xylenol, Halogenxylenol oder ein Gemisch solcher Substanzen mit einer wässerigen Saponinlösung. Das Xylenol, Halogenxylenol o. dgl. wird in Alkohol gelöst und langsam mit der Saponinlösung versetzt.

Auf dem Gebiete der Zahnheilkunde und des Zahnersatzes sind wiederum eine Anzahl von Patenten zu nennen. Die Aktiebolaget SI-KO, Norwegen[165]), stellt saure Zahnpasten her durch Mischen von SiO_2-Hydrogel (mit 12 Proz. SiO_2) mit Glyzerin. Zu 70 Proz. dieser Masse werden 25 Proz. Mg-Tartrat und 5 Proz. Borsäure, Seignettesalz oder Na-Chlorid hinzugefügt. Diese Zusätze können auch aus $NaClO_3$, Borax, Phosphaten und Rhodanaten bestehen. Das p_H der Paste soll zwischen 6,3 und 7,8 liegen. Eine neutrale Zahnpaste wird in dem Patent von Henkel und Co., G. m. b. H., Düsseldorf[166]), geschützt. Man mischt z. B. 28 Teile Karragheenschleim (1:19) mit 35 Teilen Glyzerin bei 80° C, löst darin 7 Teile Na-Salz des Dodezylesters der Sulfoessigsäure, gibt hierauf 30 Teile gefälltes $CaCO_3$ und nach Bedarf Menthol u. dgl. zu. Die Zahnfüllungsmasse von Heinrich Herzog, Schweiz[167]), besteht aus 25 Teilen Kollodium, 15 Teilen Kampfer, 40 Teilen Azeton, 10 Teilen $CaCO_3$ und 5 Teilen Kalziumphosphat. Das Kollodium ist durch andere Zelluloseester, sowie durch Kautschuk, Guttapercha, Balata oder ähnliche harzartige Kondensations- oder Polymerisationsprodukte ersetzbar. Dahingegen verwendet

[160]) USA. P. 1972718 vom 28. 8. 1930.
[161]) Franz. P. 775227 vom 19. 9. 1933.
[162]) DRP. 597837 vom 27. 11. 1930.
[163]) USA. P. 1989014 vom 20. 7. 1934.
[164]) Schwed. P. 83213 vom 15. 5. 1934.
[165]) Franz. P. 775796 vom 12. 7. 1934.
[166]) Franz. P. 765453 vom 13. 12. 1933.
[167]) Franz. P. 765693 vom 15. 12. 1933.

Vern S. Harshman, Detroit, Mich. USA.[168]), eine Nitrozellulose (Kollodium) von bestimmter Viskosität als Anreibeflüssigkeit, welcher Salizylsäure, ihr Methyl- oder Äthylester, Nelken- und Cassiaöl beigefügt sind. Als Füllstoffe dienen die Oxyde des Ba, Ca, Sr, Mg und Zn allein oder in Mischungen miteinander. Otto Simon, Berlin[169]), ließ sich ein Verfahren zum Auskleiden von Höhlungen schadhafter Zähne mit Zahnzementen bekannter Art schützen, bei welchem sulfoniertes Rizinusöl, kolloide SiO_2, $Al(OH)_3$ o. dgl. Verwendung finden. Plastische kolloide Stoffe, insbesondere Zellulosederivate, Kautschuk usw. finden nach den Patenten von Heinrich Herzog, Neu-Allschwil, Schweiz[170]), und von Christe Joannides London[171]), bei der Herstellung von Zahnersatzgebilden Anwendung.

Zum Schluß seien noch einige Patente erwähnt, die sich schwer in die bisherige Einteilung einreihen lassen. Das Verfahren von Heyl und Co., chem.-pharm. Fabrik, A. G., Berlin[172]), zur Herstellung von viskose Flüssigkeiten enthaltenden Erzeugnissen in körniger Form aus körnigen oder gekörnten Stoffen und viskosen Flüssigkeiten, verwendet vorzugsweise mit Wasser quellbare Stoffe wie Tragant, Agar-Agar u. dgl., aber auch wasserunlösliche Stoffe, wie Tonerde, Kohle, SiO_2-Gel. Das Patent von Albert Kuba Epstein, Chicago[173]), beschreibt ein Verfahren, das es ermöglicht, hydrophile Stoffe, wie Pektin, Kasein, Dextrin, Lezithin, Tragant, Gelatine und ähnliche mittels einer geringen Menge einer mit Wasser mischbaren Flüssigkeit in Wasser leicht zu dispergieren. Eine Reihe von weiteren Patenten der Nahrungsmittelindustrie verwenden verschiedene Arten von Kolloiden zu den verschiedensten Zwecken. So wird z. B. zur Behandlung von gezuckerten Fruchtsäften [Industrielle et Agricole de la Somme, Paris[174])], kolloide SiO_2 vorgeschlagen oder es werden zur Gewinnung von Nahrungsmitteln aus Eicheln [I. A. Obergard und W. M. Woskresenski, USSR.[175])] die gemahlenen Eicheln mit einer wässerigen Eiweißlösung oder -emulsion, z. B. Milch, Gelatinelösung, Blut- und Blutalbuminlösung behandelt. Das Verfahren der Soc. de Crédits Internationaux Soc. An., Genf[176]), sieht ein Vermischen von Getreideflocken mit verschiedenen Stoffen, sowie mit Agar-Agar vor, während das Nahrungsmittel von Robert Greig Summers, Prestwick, England[177]), durch Vermischen von Saccharose und Glukose mit Eiweiß und Gelatine und nachherigem Erhitzen der Masse gewonnen wird. Ein Gelatinepräparat für Nahrungszwecke erhält man nach dem Patent der Royal Baking Powder Co., New York[178]), indem man ein Gemisch von konz. Fruchtsaft und Weinstein, Zitronensäure o. dgl. auf ca. —10° abkühlt, Natrium- oder Kaliumbikarbonat zusetzt, die Masse zum Schäumen bringt und jetzt Gelatine beimengt. Schließlich wird die Feuchtigkeit mittels Luft, CO_2 oder N_2 bei einer Temperatur von 37—38° C abgetrieben. Eine Anzahl von Patenten beschäftigt sich schließlich mit der Herstellung von Fäden, Bändern usw. vornehmlich für chirurgische Zwecke, wobei als Material entweder Muskelfasern oder Kunststoffe, wie Azetylzellulose, Polyvinylalkohol usw. Anwendung finden. [Paul Bost, Berlin[179]), N. V. Koninklijke Pharmazeutische Fabrieken voorheen Brocades Stheeman und Pharmacia, Holland[180]), Chemische Forschungsgesellschaft m. b. H., München[181]), Consortium für elektrochem. Industrie, G. m. b. H., München[182]).]

III. Gruppe*): Pharmazeutische Patente, die den Patentschutz für die Herstellung von an sich nicht unbedingt kolloiden Produkten verlangen, die jedoch im Verlaufe der Darstellung dieser Stoffe Methoden der Kolloidchemie, wie Adsorption, Dialyse, Elektrodialyse, Elektrophorese usw. anwenden.

Von diesen Methoden besitzt die größte Bedeutung die Adsorptionsmethode, die in neuerer Zeit ganz besonders zur Reinigung und Reindarstellung hochmolekularer Stoffe Anwendung findet und bei den Arbeiten mit Enzymen, Hormonen, Vitaminen u. dgl. eine ungeahnte Bedeutung gewonnen hat. Die Reinigung von Lösungen mit Hilfe von aktiven Kohlen ist schon seit längerer Zeit, besonders in der organischen Chemie und Industrie so üblich, daß es nicht angezeigt ist, in diesen Berichten alle jene Verfahren anzuführen, die aktive Kohlen für diesen Zweck verwenden. Es sollen deshalb nur solche Verfahren besprochen werden, in denen der zu gewinnende Stoff selbst durch Adsorption an aktive Kohle und nachfolgende Elution gewonnen wird bzw. bei denen andersartige Adsorptionsmittel Anwendung finden. Im übrigen sei auf die in dieser Zeitschrift erscheinenden Patentberichte von F. Krczil verwiesen.

C. F. Boehringer und Söhne G. m. b. H., Mannheim[183]), gewinnen das weibliche Sexualhormon aus Flüssigkeiten, die das Hormon frei, gebunden oder vorgebildet enthalten, mittels Adsorptionsmitteln, dadurch, daß die Ausgangsstoffe mit einem mit konz. NH_3 gefällten, lange erhitzten Al-Hydroxydgel behandelt werden und das Hormon aus dem Adsorbat mittels organischer Lösungsmittel in Freiheit gesetzt wird. Nach einem Patent von Georg Peritz und Karl Brahm, Berlin-Charlottenburg[184]), gelingt die Gewinnung von Hormonen und Lipoiden, indem man hormonhaltige Drüsen, Drüsensäfte, -trockenpräparate oder -extrakte und Follikelsaft, Blut, sowie Fruchtwasser unter gleichzeitiger Zugabe eines die Eiweiß-Lipoid-Hormonkomplexe aufspaltenden organischen Lösungsmittels, wie Alkohol, mit geeigneten selektiv wirkenden Adsorptionsmitteln, wie stark aktiver Tonerde, behandelt und nach Ausfällung der Eiweißstoffe und Adsorbierung der Lipoide die lipoid-

[168]) USA. P. 1900237 vom 22. 7. 1929.
[169]) Östr. P. 143040 vom 8. 1. 1934.
[170]) Schweiz. P. 168872 vom 20. 4. 1933.
[171]) Brit. P. 407985 vom 25. 7. 1932.
[172]) DRP. 606519 vom 4. 9. 1932.
[173]) USA. P. 1995281 vom 4. 5. 1929.
[174]) Belg. P. 391499 vom 8. 10. 1932.
[175]) USSR. P. 38855 vom 2. 4. 1933.
[176]) Brit. P. 438509 vom 13. 3. 1934.
[177]) Brit. P. 424508 vom 10. 10. 1933.
[178]) USA. P. 1993289 vom 18. 2. 1933.
[179]) Brit. P. 406562 vom 7. 7. 1933 und Franz. P. 761565 vom 10. 7. 1933.
[180]) Franz. P. 773638 vom 7. 2. 1934; Brit. P. 422990 und 423015 vom 2. 2. 1934.
[181]) Östr. P. 142703 vom 16. 10. 1933.
[182]) Ung. P. 111366 vom 16. 10. 1933.
*) I. Gruppe vgl. Mitteilung III. Kolloid-Z. **80**, 248 (1937). II. Gruppe vgl. Mitteilung IV. Kolloid-Z. **83**, 348 (1938).
[183]) DRP. 618165 vom 4. 12. 1932.
[184]) DRP. 608414 vom 24. 10. 1926.

freie hormonhaltige Lösung auf ein wasserlösliches Hormonpräparat weiter verarbeitet. Die Lipoide kann man aus den verwendeten Adsorptionsmitteln mit geeigneten Lösungsmitteln, wie Äther, Chloroform u. dgl. ausziehen. Von dem ersten dieser beiden Erfinder stammt ein weiteres Patent[185]), das sich mit der Gewinnung und Trennung der den Kalkstoffwechsel beeinflussenden physiologischen Stoffe befaßt. Danach wird aus Nebenschilddrüse bzw. Placenta wiederum durch Adsorption an hochaktive Tonerde und folgender Elution mit 2proz. NH_3 der Hauptteil des kalksteigernden Stoffes in Lösung erhalten. Zur Isolierung von Stoffen, die eine elektrische Ladung besitzen, werden nach einem Patent von Hermann Fink, München[186]), die Lösungen auf einen dem Löslichkeits- oder Dissoziationsminimum des abzuscheidenden Stoffes entsprechenden p_H-Wert eingestellt und dann durch eine Filtermasse filtriert, die ein elektrisch geladenes Adsorptionsmittel oder mehrere solche enthält, wobei die Adsorptionsmittel im entgegengesetzten Sinne elektrisch geladen sein müssen wie der abzuscheidende Stoff. Dieser kann darauf vom Adsorptionsmittel getrennt und rein gewonnen werden. Nach diesem Patent sollen Hormone, Alkaloide, Fermente und Farbstoffe gewinnbar sein. Die I. G. Farbenindustrie A. G., Frankfurt a. M.[187]), ließ sich ein Verfahren schützen, um ein haltbares wasserlösliches Trockenpräparat des Kreislaufhormons aus Harn darzustellen. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Adsorption angereicherten Hormonlösungen bei niedriger Temperatur mit Azeton, gegebenenfalls unter Zusatz geringer Mengen von Elektrolyten, ausfällt, den Niederschlag abtrennt und mit Azeton—Äther, dann mit reinem Äther trocknet. Das so erhaltene Pulver wird in Wasser gelöst und durch Adsorption an Uranylazetat, Benzoesäure, Tonerde, Kaolin u. dgl. weiter gereinigt. Man soll so eine biologische Ausbeute von 90 Proz. erhalten. Ein anderes Patent derselben Firma[188]) befaßt sich mit der Gewinnung von wasserlöslichen Vitaminen der B-Gruppe, indem diese Vitamine zum Beispiel an Fullererde adsorbiert und aus dem Adsorbat mit Aminen, insbesondere zyklischen tertiären Aminen eluiert werden. Das Patent von Eli Lilly u. Co., USA.[189]), schützt ebenfalls die Gewinnung von Vitamin B, das an Fullererde adsorbiert wird und durch Extraktion des Adsorbates mit 10—36proz. HCl oder 8—19proz. Schwefelsäure dargestellt wird. Den Extraktionsflüssigkeiten kann auch Alkohol zugesetzt werden. Die sauren Lösungen werden auf p_H 5—7 eingestellt und die vom anorganischen Salz abgetrennte Lösung eingedampft. Ein Gemisch der Vitamine B und G stellt man nach dem Patent von Barnett Sure, Fayetteville, USA.[190]), aus Reisschalen her, indem man 10 Pfund Schalen 48 Stunden mit einem Gemisch von 25 Liter Alkohol (25proz.) und Essigsäure (0,25proz.) stehen läßt und öfters rührt. Dann wird dekantiert, der Rückstand nochmals mit 14 Liter Alkohol verrührt, die Extrakte vereinigt, auf p_H 5—6 eingestellt und mit Noritkohle behandelt. Durch Elution mit n/10 HCl und Einengen der Filtrate im Vakuum wird das Vitamingemisch gewonnen.

Auch aus Milch lassen sich nach Borden Co., New York[191]), Vitamin B und G anreichern, doch muß zunächst bei p_H 4,5—4,7 so mit Säure gefällt werden, daß die Adsorptionskraft des Niederschlages möglichst klein ist, was z. B. durch Zusatz von Salzen (NaCl, $CaCl_2$ usw.) erreicht wird. Dann wird durch Einstellen auf p_H unter 7 und Erhitzen das Albumin koaguliert und durch Einengen die Laktose abgetrennt. In der Lauge hinterbleiben schließlich die Vitamine. Zwei Patente befassen sich mit der Gewinnung von Glukosiden mit Hilfe von Adsorptionsmethoden. N. I. Buntzelman, USSR.[192]), behandelt wässerige, glukosidhaltige Extrakte aus pflanzlichen Stoffen mit aktiver Kohle, filtriert die Kohle ab und isoliert das adsorbierte Glukosid durch Elution der Kohle mit einer Mischung aus Äthyl- oder Methylalkohol und Toluol. F. Hoffmann — La Roche und Co., A. G., Basel[193]), stellen ein hochwirksames Glukosid aus Helleborus niger L. dar, indem sie einen wässerigen Auszug der entfetteten Droge, gegebenenfalls nach vorheriger Reinigung mit Bleiazetat, mit Adsorptionskohle behandeln, das trockene Kohleadsorbat mit geeigneten Lösungsmitteln, wie Methanol-Chloroform, Methanol-Azeton oder Methanol-Essigester ausziehen und den Auszug einer weiteren Reinigung durch Abdestillieren des Lösungsmittels und Fällung des in Alkohol löslichen Teiles des Extraktes unterwerfen. Zur Herstellung von gereinigtem Serum ließ sich die Purdue Research Foundation, USA.[194]), ein Verfahren schützen. Danach wird das Blut von cholerakranken Hunden zunächst defibriniert und mit physiol. NaCl-Lösung im Verhältnis 1:10 verdünnt. Sodann wird unter ständigem Rühren so viel negativ geladenes $Al(OH)_3$-Gel zugefügt, bis die stärkste Flockung eintritt. Das p_H soll 4—6,5 betragen. Das Entfernen des Niederschlages geschieht in einer Zentrifuge. Statt des $Al(OH)_3$-Gels kann auch negativ beladene Kohle oder Kaolin verwendet werden. Das $Al(OH)_3$-Gel wird aus 25proz. $Al_2(SO_4)_3$ mit verdünntem Ammonaik gewonnen. Das Verfahren soll auch für pflanzliche Säfte, z. B. zur Bekämpfung der Mosaikkrankheit von Tomaten anwendbar sein.

Frédéric Levi, Frankreich[195]), nimmt die Reinigung von sowohl auf synthetischem, als auch auf gärungstechnischem Wege gewonnenem Alkohol mit Hilfe von aktiver Kohle, Tierkohle oder Silikaten vor. Dabei können die Adsorbentien jedes für sich oder in Kombination miteinander je nach den Erfordernissen in der Wärme oder in der Kälte angewandt werden. Auch die Befreiung von Äther pro narcosi von Sauerstoff und Peroxyden gelingt nach dem Patent von E. R. Squibb und Sons, New York[196]), wenn man ihn mit adsorbierend wirkenden Stoffen, wie aktiver Kohle, pflanzlicher oder tierischer Herkunft oder mit aktivierten Erden behandelt.

Zur Beseitigung von Gasen bei der Verarbeitung von Tierleichen werden nach dem Verfahren von Birkett Wylam, Edinburgh, und David Ronald, Falkirck[197]), die unerwünschten Gase, hauptsächlich

[185]) DRP. 613262 vom 26. 10. 1932.
[186]) Österr. P. 143762 vom 26. 6. 1934.
[187]) DRP. 611923 vom 13. 11. 1932.
[188]) DRP. 607512 vom 22. 9. 1932.
[189]) USA. P. 1990961 vom 10. 4. 1933.
[190]) USA. P. 2015876 vom 24. 10. 1932.
[191]) USA. P. 2006699 vom 16. 12. 1930.
[192]) USSR. 37096 vom 5. 6. 1932.
[193]) DRP. 605073 vom 25. 6. 1933.
[194]) USA. P. 2012789 vom 26. 3. 1932.
[195]) Franz. P. 44142 vom 30. 11. 1933.
[196]) USA. P. 1971930 vom 22. 5. 1930.
[197]) Brit. P. 428606 vom 13. 10. 1933.

Merkaptane, organische Basen und Schwefelwasserstoff bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei 120° und darüber, über oberflächenaktive, kein Metalloxyd enthaltende Stoffe, wie aktive Kohle oder Silikagel geleitet, wobei zur Erhöhung der Wirkung noch Sauerstoff zugelassen werden kann.

Einige Patente befassen sich wiederum mit dem Entzug des Koffeins aus Kaffeeaufgüssen. So wird nach dem Verfahren der Produits Silgelac, Frankreich[198]), ein sehr starker Kaffeeaufguß durch Silikagel adsorbiert und das Adsorptionsmittel mit heißem Wasser extrahiert. Man verwendet dabei zweckmäßig ein feingekörntes Silikagel mit einem Gewicht von 0,38 bis 0,42 g je ccm. Jean Mac Lang, Arosa, Schweiz[199]), erhitzt die rohen Kaffeebohnen mit Wasser auf eine über 100° C liegende Temperatur, trennt den wässerigen Aufguß von den Bohnen ab, filtriert ihn durch Sand und Kieselgur, konzentriert ihn und behandelt ihn mit Aktivkohle. Den koffeinfreien Aufguß läßt er dann wieder von den Bohnen aufnehmen und trocknet diese schließlich. Die Jemac A. G., Genf[200]), extrahiert gemahlene Kaffeeersatzstoffe, z. B. Malzkaffee mit Wasser, entkeimt den erhaltenen wässerigen Extrakt, filtriert ihn durch Kieselgur und dampft ihn schließlich im Vakuum zur Trockene ein. Bei der Verdampfung werden die Wasserdämpfe zweckmäßig kondensiert. Die nicht mit Wasser kondensierbaren Anteile können durch adsorbierende Stoffe, z. B. aktivierte Kohle aufgenommen werden.

Die Herstellung von Zitronensaft erfolgt nach dem Verfahren von Emanuele Azzarello, Rom[201]), indem der aus reifen Früchten gewonnene Saft zunächst einer Gärung unterworfen und dann mit Ton, Kaolin, Silikaten oder $Al(OH)_3$ zwecks Abtrennung von Fasern und Verunreinigungen versetzt wird. Nach dem Filtrieren oder Zentrifugieren wird die Flüssigkeit schließlich bei niederer Temperatur konzentriert und in Flaschen sterilisiert. Ein Zusatzpatent der Arenelle (Soc. Ital. per l'Ind. dell'Acido Citrico ed Affini), Italien[202]), sieht nach der Konzentrierung der Ausgangsflüssigkeit für die Herstellung von Zitronensäure die Reinigung derselben durch Kolloide mit entgegengesetzter Ladung vor. Nach einem Patent der Vereinigten Mautnerschen Preßhefefabrik, Wien[203]), werden Fruchtsäfte, -maischen und -trester mit Konservierungsmitteln behandelt, die auf einen Träger, wie z. B. Kieselgur aufgebracht sind. Die nachherige physikalische Abscheidung der zugesetzten Konservierungsmittel kann durch Behandlung mit Adsorptionsmitteln erfolgen.

Das Patent von S. Loewe, Mannheim-Freudenheim[204]), sieht für die Herstellung von Zubereitungen des den Östrus hemmenden Zirbeldrüsenwirkstoffes die Anwendung einiger kolloidchemischer Methoden vor, und zwar der Dialyse, der Elektrodialyse und der Adsorption und gelangt auf diesem Wege zu einer weitgehenden Reinigung des Ausgangsproduktes. Auf Grund des Verfahrens von Dr. Madaus u. Co., Dresden-Radebeul[205]), gelingt die Herstellung von Immunkörpern, indem Harn von Menschen oder Tieren, die sich gerade im Genesungszustand nach Infektionskrankheiten befinden, nach Filtration und Dialyse, mit eiweißfällenden Mitteln versetzt und das die Antikörper enthaltende Fällungsprodukt mit Schwefelwasserstoff behandelt wird. Nun kann nochmals mittels Dialyse gereinigt werden. Auch durch Adsorption mittels Ton, Kaolin, Fullererde, Kieselgur, Silikagel usw. und nachherige Elution mit physiologischer NaCl-Lösung soll die Reinigung gelingen. Das Sächsische Serumwerk A. G., Dresden[206]), stellt einen antithyreoidalen Stoff aus Blut oder Teilen von Blut oder aus geeigneten Organen, wie zerkleinertem Leber- oder Milzgewebe her, indem das Eiweiß durch Koagulation ausgefällt, dem Niederschlag durch Wasser oder wasserlösliche organische Lösungsmittel die wirksame Komponente entzogen und die erhaltene vom Niederschlag abgetrennte Lösung konzentriert oder zur Trockene gebracht wird. Anderseits können auch die den antithyreoidalen Stoff enthaltenden Materialien der Dialyse unterworfen werden, wodurch Salze und sonstige Ballaststoffe entfernt werden. Das Präparat aus Nieren der Chemical Foundation Inc., Del., New York[207]), wird erhalten, indem frische zerkleinerte Nieren mit angesäuertem Alkohol extrahiert, die Säure gefällt, der Extrakt längere Zeit abgekühlt und vom Niederschlag und dem Alkohol befreit, der verbliebene Rückstand zwecks Entfernung von Fettsäuren mit $CaCO_3$ versetzt und durch Ultrafiltration vom Niederschlag getrennt wird. Der flüssige Rückstand wird mit Kohle gereinigt, mit Alkohol verdünnt, filtriert und im Vakuum eingeengt. Das Klären und Konservieren von Kolloide enthaltenden Flüssigkeiten, wie z. B. von Fruchtsäften, alkoholischen Getränken und von Pflanzenauszügen geschieht nach den Patenten der Katadyn A. G., Schweiz[208]), dadurch, daß diese Flüssigkeiten mit oligodynamisch wirkenden Substanzen, z. B. Ag oder Cu in der Weise behandelt werden, daß ein Teil der Substanzen zum Entfernen der Kolloide und ein Teil zum Konservieren der Flüssigkeiten dient. Das Verfahren erfolgt z. B. derart, daß zunächst die Kolloide, z. B. Albumine, koaguliert werden und anschließend eine Konservierung der Flüssigkeiten mit den gleichen aktiven Stoffen erfolgt. Die Anwendung einer Kolloidmühle sieht ein Patent von Gordon Mac Lean, Flushin N.Y., USA.[209]), zur Herstellung von Gelee aus Früchten vor. Auf diese Art soll kein Zusatz von Pektin notwendig sein, da das in den Früchten vorhandene Pektin durch die feine Zerteilung der Früchte aus den Zellen selbst gewonnen wird.

[198]) Franz. P. 44803 vom 4. 10. 1933.
[199]) Schweiz. P. 169031 vom 8. 9. 1933.
[200]) Schweiz. P. 171028 vom 29. 4. 1933.
[201]) Ital. P. 272922 vom 23. 3. 1928.
[202]) Franz. P. 44282 vom 28. 11. 1933.
[203]) DRP. 608685 vom 8. 2. 1931.
[204]) DRP. 601269 vom 12. 5. 1929.
[205]) Brit. P. 423883 vom 21. 9. 1933.
[206]) Österr. P. 138500 vom 1. 6. 1932 und Schweiz. P. 168281 vom 28. 5. 1932.
[207]) USA. P. 1986866 vom 15. 10. 1932.
[208]) Franz. P. 769287 vom 19. 1. 1934 und Jugoslav. P. 11306 vom 18. 1. 1934.
[209]) USA. P. 2005095 vom 26. 11. 1932.

Berichtigung

zu R. E. Liesegang, Chemische Eigenschaften von Aerosolen, Kolloid-Z. **83**, 219 (1938).

Die nach F. Linke angegebenen Ionengrößen sind um das 1000fache zu hoch angegeben. So muß es heißen: für Kleinionen 0,8 $m\mu$,
für Kerne über Großstädten 2 μ.

Autoren-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 82 und 83

(1938)

O. = Original-Abhandlung, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung, P. B. = Patentbesprechung.
Die erste fette Zahl zeigt den Band (**82** oder **83**) an, die zweite die Seitenzahl.

Abraham, L., Reaktionen zwischen koagulierenden Säuren und Eiweißkörpern. R. **83**, 239

Adair, G. S., und M. E. Adair, Die Dichten der Proteinkristalle und die Hydratation der Proteine. R. **82**, 115

Aikawa, K., s. K. Kanamaru

Alexander, J., Einige kolloidchemische Betrachtungen über Stärke. R. **82**, 235

Amat, M., s. J. Duclaux

Amelina, S. K., Einfluß von Gelatine auf die Stabilität von AgBr-Solen. R. **83**, 333

Ammon, R., und W. Dirscherl, Fermente, Hormone, Vitamine und die Beziehungen dieser Wirkstoffe zueinander. B. **83**, 118

Anderson, A. P., und S. K. Talley, Fällung von Wachs aus seiner Lösung in Propan. R. **82**, 372

— L., s. L. Lowen

André, S., s. A. Dognon

Andreasen, A. H. M., S. Berg und E. Kjaer, Einige Kolloidmahlversuche mit einer Kugelmühle. O. **82**, 37

Angelescu, E., und V. Ciortan, Kolloidchemie der Systeme: Seifen—Kresol—Wasser: Die Viskosität der Natriumstearatlösungen in Gegenwart von Kresolen. R. **82**, 164. — Die Viskosität der Lösungen von Seifengemischen in Gegenwart von Kresolen. R. **82**, 304

Ans, J. d', Diffusionsversuche und Anwendung der Diffusionsgesetze auf die Aufnahme der Nährstoffe durch die Pflanzen. R. **83**, 238

Anthony, J. K., s. F. Hovorka

Armand-Delille, P., R. Tiffeneau und O. Gysin, Die Verminderung der Blutkörperchensenkungsgeschwindigkeit bei der angeborenen Blausucht. Die Ursachen dieser Erscheinung. R. **83**, 241

Arnold, E., Vitalfärbungen am Säugetierei. R. **83**, 243

Aronovsky, S. I., und R. A. Gortner, Der Kochprozeß: Das Kochen von Holz mit Alkoholen und anderen organischen Reagenzien. R. **83**, 112

Arnow, L. E., s. F. W. Bernhart

Astbury, W. T., Röntgenstrahlen-Abenteuer unter den Eiweißkörpern. O. **83**, 130

— D. C. Henry, E. K. Rideal und R. K. Schofield, Kolloidchemie. R. **82**, 113

Atkinson, R. G., R. E. Brewer und J. D. Davis, Eine Charakteristik der Plastizität der Kohle. R. **82**, 368

Auerbach, R., Vibrations-Viskosimetrie. O. **82**, 24

Axilrod, B. M., s. G. M. Kline

Bacon, F. S., s. G. J. Esselen

Badenhuizen jr., N. P., Die Struktur des Stärkekorns. R. **82**, 230

— Die sog. Blöckchenstruktur der Stärkekörner. R. **83**, 105

Bader, E., Vanadin in organischen Sedimenten. R. **82**, 115

Bailleul, G., W. Herbert und E. Reisemann, Aktive Kohle und ihre Verwendung in der chemischen Industrie. B. **82**, 377

Bain, J. W. Mc, und D. A. Scott, Mizellare Struktur in ihrer Beziehung zur Zellulose. R. **83**, 106

Balarew, D., Gelwasser in Skeletten und Makrokristallen. O. **83**, 319

Baly, E. C. C., Adsorption und heterogene Katalyse. R. **82**, 111

— Die Adsorption von Gasen und die Gleichung des flüssigen Zustandes. R. **82**, 112

— und W. P. Pepper, Adsorption von Aluminiumhydroxyd durch Kieselgur. R. **82**, 111

Banerjee, T., Die photochemische Oxydation organischer Stoffe durch H_2O_2 im sauren Medium mit anorganischen Solen als Photosensibilisatoren. R. **83**, 105

Bank, O., Umkehrbare Entmischung der Kernkolloide nach Vitalfärbung und Plasmolyse. R. **82**, 121

— Dehydratation, ein die reversible Entmischung der Kernkolloide bedingender Faktor. R. **82**, 370

— Vitalfärbung des Zellkernes mit basischen Farbstoffen. R. **83**, 243

— und Z. Šerý, Granulation diffus vitalgefärbter Kernkolloide durch Farbstoffe. R. **82**, 232

Barber, C. L., Weichlot-Flußmittel. R. **83**, 243

Basiński, A., und S. Sawicka, Stabilität von Silberhalogenidsolen. R. **83**, 333

Baß, S. L., und T. A. Kauppi, Die Bewertung der Äthylzellulose durch Belastungs-Verlängerungs-Kurven. Plastifizierungsmittel. R. **83**, 246

Basu, G., und M. Hussain, Röntgenstrahlenstudien an elektroniedergeschlagenem Chrom und Gold. R. **82**, 113

Baughan, E. C., Mechanismus des Liesegang'schen Phänomens. R. **83**, 230

Beavens, E. A., H. E. Goresline und E. K. Nelson, Silber bei der künstlichen Alterung von Kognak. R. **82**, 373
Beck, H. H., und K. G. Weckel, Filmcharakteristika. Einfluß der Reaktion ultravioletter Strahlung auf flüssige Milch. R. **83**, 115
Becker, W. A., Doppelbrechung der Chromatophoren. R. **83**, 111
— Polarisationsmikroskopische Beobachtungen an den Antheridien von Chara contraria. A. Br. R. **83**, 243
Behrmann, A. S., und H. Gustafson, Einfluß von Wässern mit niedriger p_H auf Zeolithe. R. **83**, 115
Beischer, D., und F. Krause, Das Elektronenmikroskop als Hilfsmittel der Kolloidforschung. R. **83**, 335
Bellot, M., s. M.-F. Taboury
Benis, L., s. B. Kamieński
Berg, S., s. A. H. M. Andreasen
Bergmann, L., Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik. B. **82**, 126
Bernhart, F. W., L. E. Arnow und A. C. Bretten, Eine schnelle Methode für die Dialyse von Eiweiß. R. **83**, 115
Bernstein, F., s. L. Herman
Bersin, Th., Kurzes Lehrbuch der Enzymologie. B. **83**, 377
Bessalow, P., und N. Kobosew, Darstellung katalytisch wirksamer Oxyde durch Sedimentation ihrer Aerosole: Katalytische Eigenschaften der Sedimente von Kupferoxyd-Aerosolen. R. **83**, 334
Beyschlag, R., Möglichkeiten der Gewinnung von Zellstoff aus Lignit. R. **83**, 339
Biesalski, E., und A. Wacker, Gasreaktionen mit der Kontaktkerze, insbesondere die gasanalytische Bestimmung von Stickoxydul, Stickoxyd, und Methan mit Palladium, Platin und Rhodium. R. **82**, 362
Biltz, H., Experimentelle Einführung in die unorganische Chemie. B. **83**, 342
— und W., Ausführung quantitativer Analysen. B. **82**, 237
Bircumshaw, L. L., s. G. D. Preston
Blaikie, K. G., und R. N. Crozier, Polymerisation von Vinylazetat. R. **82**, 126
Blake, J. T., s. C. R. Boggs
Bock, L. H., Wasserlösliche Zelluloseäther. R. **83**, 245
Boer, J. H. de, Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen. B. **82**, 127
Boggs, C. R., und J. T. Blake, Enteiweißter Kautschuk. R. **83**, 112
Bogin, C., und H. L. Wampner, Auslegungen der Daten über Verdampfung auf Grundlage des Verhaltens von Lösungsmitteln in Lackfilmen. R. **83**, 339
Boner, C. J., Metallseifen zum Eindicken von Mineralölen. R. **82**, 372
Bonét-Maury, P., Die optischen Eigenschaften von Bakteriensuspensionen. R. **83**, 242
Borin, P., Note über die Sensibilisierung des Reagens zur kolloiden Benzoereaktion. R. **83**, 233
Borriß, H., Die Abhängigkeit der Aufnahme und Speicherung basischer Farbstoffe durch Pflanzenzellen von inneren und äußeren Faktoren. R. **83**, 110
Boruff, C. S., A. M. Buswell und W. V. Upton, Adsorption von Fluoriden aus Salzen mittels Aluminiumoxydgels. R. **83**, 246
Borzeszkowski, E., s. A. Krause
Boutaric, A., Einige einfache, die Erscheinung der Adsorption in Gemischen ausdrückende Formeln. R. **83**, 229
— Die Anwendung der dilatometrischen Methode zum Studium kolloider Gele. R. **83**, 234
— und S. Thévenet, Die von der Zeit und dem Einfluß der Elektrolyte abhängigen Variationen der Viskosität der kolloiden Arsensulfidlösungen. R. **83**, 231
Bowlby, W. D., Lacküberzüge auf Papieren. R. **83**, 338
Brauner, L. und M., Der photoelektrische Effekt in Membranen. R. **82**, 116
Bray, R. H., Die Bedeutung der Teilchengröße innerhalb der Tonfraktion. R. **83**, 111
Bretschneider, L. H., s. G. C. Hirsch
Breusch, F. L., Fettresorption und Dialyse von Fettsäuren. R. **83**, 108
Brewer, R. E., s. R. G. Atkinson
Browne, F. L., Vorschlag eines Systems für die Klassifizierung von Hausanstrichfarben. R. **82**, 372
Brüche, E., s. H. Busch
Bruins, P. F., Herstellung gleichförmiger Testfilme aus Schellack und anderen Lacken. R. **83**, 114
Brunner, Tr., Die optischen Eigenschaften phototroper Keimlinge. R. **82**, 233
Bruns, H., s. H. Fuchß
Bucher, R., Die Diffusionsanalyse im Blutplasmagel. B. **82**, 376
Bungenberg de Jong, H. G., und G. G. P. Saubert, Für Dämpfe organischer Nichtelektrolyte empfindliche Koazervate als Modelle der Geruchssinnreizung. R. **82**, 230
— — Einfluß organischer Nichtelektrolyte auf Oleat- und Phosphatidkoazervate. R. **82**, 231
— — Fortschritte zum Thema der Modelle der Protoplasmamembran. R. **82**, 231
— — und H. L. Booy, Der Einfluß organischer Nichtelektrolyte auf Oleat- und Phosphatidkoazervate. R. **83**, 230
Burankowa, I. K., s. F. N. Jermolenko
Burner, J. W. Mc, und D. E. Parsons, Aufsaugeprobe zur Bestimmung des Ausblühens bei Ziegeln. R. **82**, 234
Busch, H., und E. Brüche, Elektronenoptik. B. **82**, 127
Buswell, A. M., s. C. S. Boruff, W. V. Upton
Buzágh, A. v., Colloid Systems. B. **83**, 116
— und K. Dux, Haftfähigkeit von Teilchen mikroskopischer Größe: Haftfähigkeit von Kalziumkarbonatteilchen in Elektrolytlösungen. O. **83**, 279
— und E. Kneppó, Die Adsorption schwach solvatisierter Kolloide an festen Adsorbentien: Die Adsorption von kolloidem Eisenhydroxyd an Quarz. O. **82**, 150
— und Z. Szabó, Haftfähigkeit von Teilchen mikroskopischer Größe: Haftfähigkeit von Barytteilchen in Elektrolytlösungen. O. **83**, 139
Byrkit, G. D., s. B. H. Lincoln

Cameron, F. K., s. A. R. Macormac
Campbell, A. N., und A. J. R. Campbell, Die Kristallisationsgeschwindigkeit von übersättigten Lösungen. R. **82**, 114
Carnahan, F. L., s. R. A. Rescorla
Carswell, T. S., und J. A. Doubly, Keimtötende Wirkung von Benzylphenolen. Einfluß des Zusatzes von sulfoniertem Öl. R. **83**, 116

Carswell, T. S., und H. L. Morrill, Zyklohexylamin und Dizyklohexylamin. Eigenschaften und Verwendung. R. **83**, 339
Cavier, R., Das Hämolysevermögen der Alkaliseifen: Einfluß der Natur der Fettsäure. R. **83**, 241
Ceaglske, N. H., und O. A. Hougen, Die Trocknung körniger Feststoffe. R. **82**, 374
Cerf de Mauny, H., s. L. Marceron
Champetier, G., und E. Fauré-Frémiet, Röntgenographisches Studium eines intrazellulären Eiweißkörpers. R. **83**, 242
— und R. Viallard, Das Eindringen des Wassers in das Zellulosegerüst. Die Austauschreaktion zwischen Zellulose und schwerem Wasser. R. **83**, 231
Charpentier, P.-G., M. Doladilhe und C. Morel, Lokalisierung des natürlichen Anti-Hammel-Hämolysins des menschlichen Serums im viskösen Eiweißkörper. R. **83**, 240
— — — und L. Placidi, Lokalisierung des Agglutinins im viskösen Eiweißkörper. R. **83**, 240
— — — — Die anaphylaktisierenden Eigenschaften des Blutserums befinden sich im viskösen Eiweißkörper dieses Serums. R. **83**, 242
Cheesman, D. F., und A. King, Entmischung von Emulsionen. O. **83**, 33
Chorokhoff, M., s. M. Paic
Ciołek, S., s. K. Jabłzyński
Ciortan, V., s. E. Angelescu
Clair, W. St., s. V. H. Gottschalk
Clapson, W. J., Bleiglätte als Beschleuniger für plastische Chloroprenpolymere. R. **83**, 112
Clark, G. L., X-Strahlen-Analyse letzter Strukturen an lebendem Material. R. **82**, 232
Clarke, B. L., und H. W. Hermance, Papier als Unterlage für analytische Reaktionen: Verbesserung der Technik von Tüpfelproben. R. **82**, 368
Clewell, D. H., Trocknen von Leinöl. Eine Studie mit Elektroneninterferenz. R. **82**, 372
— J. H., und H. W. Paine, Pigmente, Lack und andere Farben für plastische Massen. R. **83**, 339
Collander, R., Die Kationenelektion der höheren Pflanzen. R. **82**, 369
— und A. Holmström, Die Aufnahme von Sulfosäurefarbstoffen seitens pflanzlicher Zellen — ein Beispiel der adenoiden Tätigkeit der Protoplasten. R. **83**, 237
Colliard, R., s. J. Loiseleur
Combette, R., s. J. Roche
Coppo, M., s. F. Seelich
Crowther, J. A., H. Liebmann und T. B. Lane, Die Wirkung von Röntgenstrahlen auf kolloiden Kohlenstoff. R. **82**, 364
Crozier, R. N., s. K. G. Blaikie
Cryder, D. S., und D. J. Porter, Äthan-Pyrolyse in Gegenwart von Dampf. R. **82**, 363
Cummings, C. E., s. R. R. Thurston
Cupples, H. L., Benetzungs- und Ausbreitungsfähigkeiten wässeriger Lösungen. R. **82**, 229
Curme jr., G. O., und S. B. Douglas, Harzartige Abkömmlinge des Vinylalkohols. R. **82**, 125
Currier, A. J., und I. H. Kagarise, Geschwindigkeit der Leinöltrocknung mit Trockenzusätzen. R. **82**, 372
— L. W., Bildung der Verdrängungslagerstätten von Flußspat im Illinoisgebiet. R. **82**, 116
Curtis, H. J., s. H. Fricke
Dachniuk, D. G., s. K. W. Markow
Darányi, J. v., Biologischer Zusammenhang zwischen Virus, Bakteriophag, Gen und Krebserreger. R. **83**, 239
Darrow, K. K., The Renaissance of Physics. B. **82**, 127
Dedek, J., B. Jelinek und I. Kulcickyj, Die Verkleisterung der Stärke. R. **82**, 125
Deflandre, G., Isolierung und Färbung in vitro von gewissen Mikrofossilien des Feuersteins. R. **82**, 115
Derrien, Y., Die Verteilung von NaCl und Glukose zwischen Blutplasma und Glaskörper von Lophius piscatoria. R. **83**, 241
Deyer, J. W. W., s. H. P. Stevens
Dingler, H., Die Methode der Physik. B. **83**, 249
Dippel, C. J., Der Aufnahmestreifen des Philips-Miller-Verfahrens. R. **82**, 123
Dirscherl, W., s. R. Ammon
Dobine, M., Die Adsorption des Systems Essigsäure—Wasser an Blutkohle. R. **83**, 229
— Möglichkeit einer Methode zur Bestimmung der wahren Adsorption des Lösungsmittels und des gelösten Körpers in konzentrierten Lösungen. R. **83**, 229
Dognon, A., und S. André, Die Bindung der Farbstoffe durch die Blutkörperchen in vitro. R. **83**, 240
— — Die Bindung der Farbstoffe durch die Blutkörperchen in vitro. Einfluß der Konzentration der Blutkörperchen und des Farbstoffs. R. **83**, 240
Doladilhe, M., s. P.-G. Charpentier
Dornte, R. W., C. V. Ferguson und C. P. Haskins, Die Oxydation von Öl, eine Reaktion, die scheinbar durch ihre Produkte verzögert wird. R. **83**, 113
Doubly, J. A., s. T. S. Carswell
Douglas, S. D., und W. N. Stoops, Verteilung der Polymeren in Vinylester-Harzen. R. **82**, 126
— S. B., s. a. G. O. Curme jr.
Dow, R. B., M. R. Fenske und H. E. Morgan, Einfluß des Druckes auf die Viskosität von Ölen und gechlorten Diphenylen. R. **82**, 372
Drawert, H., Der Einfluß anorganischer Salze auf die Aufnahme und Abgabe von Farbstoffen durch die pflanzliche Zelle. R. **83**, 110
— Die p_H-Abhängigkeit der Plastidenfärbung mit Säurefuchsin und Toluidinblau in fixierten pflanzlichen Zellen. R. **82**, 232
— Protoplasmatische Anatomie des fixierten Helodea-Blattes. R. **83**, 111
— Das Verhalten der einzelnen Zellbestandteile fixierter pflanzlicher Gewebe gegen saure und basische Farbstoffe bei verschiedener Wasserstoffionenkonzentration. R. **83**, 239
Drexler, F., s. K. Zahn
Drilhon, A., s. G. Florence
Dücker, A., Strukturböden im Riesengebirge. R. **82**, 116
Duczko, K., Verhalten des Kaseins zum Chinhydron. R. **83**, 335
Duclaux, J., und M. Amat, Ultrafilter aus Karborund. R. **83**, 246
Dulière, W.-L., und R. Minne, Quantitativ von den Serumeiweißkörpern bei der Ausfällung durch Trichloressigsäure und bei der Ultrafiltration zurückgehaltene Substanzen. Cholesterin und Bilirubin. R. **83**, 240
— — Quantitatives Studium der Bindung der Trichloressigsäure an die Eiweißkörper des menschlichen Serums. R. **83**, 240

Dulière, W.-L., und R. Minne, Titrimetrische Bestimmung der Eiweißkörper im menschlichen Serum. R. **83**, 240
Dumas, J.-B., Leçons de Philosophie chimique. B. **82**, 376
Dupont, G. Cours de Chimie Industrielle: Organische Industrien. B. **83**, 247
Durau, F., und R. Müller, Adsorption von Gasen an Bleichloridkugeln. R. **82**, 362
Dux, K., s. A. v. Buzágh

Edelmann, K., s. A. Lottermoser
Egle, K., s. A. Seybold
Egloff, G. Polymeres Gasolin. R. **83**, 113
Egner, K., Neuere Erkenntnisse über die Vergütung der Holzeigenschaften. B. **82**, 128
— s. a. O. Graf
Ehrström, M. Ch., Das Adsorptionsvermögen der Plasmaproteine. R. **82**, 233
Einecke, E., Das Gallium. B. **82**, 128
Eirich, F., und H. Mark, Lösungsmittelbindung durch Immobilisierung. R. **82**, 114
— und B. Sinnreich, Physikochemische Charakterisierung pathologischer Serumeiweißkörper. R. **83**, 108
Eisenman, A. J., P. M. Hald und J. P. Peters, Verhältnisse des osmotischen Druckes zwischen Zellen und Serum im strömenden Blut. R. **82**, 120
Eisner, A., s. C. H. Fisher
Elder, J. L., s. L. D. Schmidt
Elford, W. J., s. M. Welsch
Ellis, C., Das Zuschneiden der langen Moleküle. R. **82**, 113
— Kunstharzfliesen. R. **83**, 340
Erbring, H., Spinnbarkeit von Flüssigkeiten: Einige Beobachtungen an Polystyrolfäden. O. **82**, 132
— Kolloidchemie und nationale Ernährungswirtschaft. R. **82**, 373
— s. a. Wo. Ostwald
Ernst, Z., s. A. Krause
Esselen, G. J., und F. S. Bacon, Rohstoffe für die Industrie der plastischen Massen. R. **83**, 339
Evans, P., und A. Reid, Dickspülung, ihre Herstellung und Prüfung. R. **82**, 236
— R. M., und W. T. Hanson, Das Reduktionspotential der Entwickler und die Rolle des Sulfits. R. **83**, 112
— U. R., s. H. A. Miley

Fash, R. H., Erhöhung der Lebensdauer von Rasierklingen. R. **82**, 234
Fauré-Frémiet, E., s. G. Champetier
Fenske, M. R., s. R. B. Dow
Fenwick, F., und J. Johnston, Gegen Zundern und Korrosion feste Stähle. R. **83**, 111
Ferguson, C. V., s. R. W. Dornte
Fiedler, F., Biologische Fettsynthese. R. **83**, 335
Fielding, J. H., Zurückspringen beim Aufschlag bei der Prüfung von Kanalruß. R. **82**, 369
Fiessinger, N., F. Zuckerkandl und de Wodzinska, Die NaCl-Bindung an die Eiweißbestandteile des Serums und ihre Beziehungen zum Eiweißquotienten. R. **83**, 239
Fischer, A., Die Bindung von Heparin an Eiweiß. R. **82**, 117
— Einwirkung von Neutronen auf das Wachstum von Gewebekulturen. R. **82**, 122
Fisher, C. H., und A. Eisner, Primäre Kohleverflüssigung durch Hydrierung. Chemische Natur und Wirkungsgrad des Dispersionsmittels. R. **83**, 105
Florence, G., und A. Drilhon, Absorption des Blutultrafiltrats im Ultraviolett. R. **83**, 242
— und D. Vincent, Physikochemisches Studium der Eiweißkörper des Harns. R. **83**, 237
Fontaine, M., s. J. Roche
Fontès, G., Die teilweise Durchlässigkeit der isolierten Froschhaut für Alkohol. R. **83**, 239
Fordyce, C. R., M. Salo und G. R. Clarke, Lacke aus gemischten Zelluloseestern. R. **83**, 112
Foster, H. D., und D. B. Keyes, Katalysatoren für die Oxydation von Azetaldehyd in der Dampfphase. R. **83**, 229
Fowler, D. E., Kautschuklatex und Latexmischungen. R. **82**, 124
Franks, W. R., Kieselsäure-Nebel. R. **83**, 235
Fraser, A. N., und J. Gibbard, Eine neue Methode zur Herstellung kolloiden Silbers und Goldes mittels kontinuierlich brennender Hochfrequenzentladung. R. **82**, 114
Freise, F. W., Erhärtungsvorgänge und Mineralneubildungen in durch Einwirkung von Pflanzenverfallsäuren im Tropenurwald entstandenen Granitersatz. R. **82**, 115
Frey-Wyßling, A., Die optische Unterscheidung der verschiedenen Zellulosearten. R. **82**, 369
— Die submikroskopische Morphologie der Zellwände. R. **82**, 370
— Aufbau der Chlorophyllkörner. R. **83**, 111
Fricke, H., und H. J. Curtis, Die Bestimmung der Oberflächenleitfähigkeit aus Messungen an Suspensionen kugelförmiger Teilchen. R. **82**, 111
Frieser, H., Mikrokinematographische Untersuchungen über die direkte Schwärzung und Entwicklung von Bromsilberkristallen. R. **83**, 337
Fritz, F., Die „Pseudorhizoide" der Fucuseier. R. **82**, 230
— Cupren als Korkersatz. R. **83**, 338
Fromherz, H., und J. Heiß, Die oligodynamische Wirkung des Silbers. R. **82**, 371
Fuchs, W. H., Worauf beruht die Erhöhung der Kälteresistenz durch reichliche Kaliernährung? R. **83**, 336
Fuchß, H., H. Bruns und H. Haupt, Die Bleivergiftungsgefahr durch Leitungswasser. B. **83**, 117
Fukuhara, R., Die Wiederherstellung des Bluteiweißes sowie dessen kolloidosmotischen Druckes im normalen und pathologischen Zustand. R. **82**, 119

Gamble, D. L., Thixotropie in Anstrichfarben. R. **83**, 113
Gardner, H. A., Anwendungen von Metallphthalaten. R. **82**, 234
— W. H., s. H. F. Payne
Garvey jr., B. S., Die Chemie der Weichkautschukvulkanisation: Behandlung verdünnter Kautschukzemente mit Chlorschwefel. R. **82**, 235
Geddes, S., Leitfähigkeit einer frisch gespaltenen Glasoberfläche. R. **83**, 244
George, W. T. Mc, und R. A. Greene, Oxydation von Schwefel in Arizonaböden und Einfluß auf die Bodeneigenschaften. R. **83**, 234
Geppert, L. J., s. E. H. Shaw jr.
Gibbard, J., s. A. N. Fraser

Gibbs, M. C., s. B. J. Luyet
Gloor, W. E., Haltbarkeit gemischter Zelluloseester-Lacke. R. **83**, 246
Gonell, H. W., Physik und Technik des Windsichtens. R. **82**, 374
Gore, V., Liesegang'sche Ringe in nicht gelartigen Medien. O. **82**, 79, 203
Goreczky, L., und G. v. Ludány, Zusammensetzung des Depotserums der Milz. R. **83**, 110
— s. a. A. Gratia
Goresline, H. E., s. E. A. Beavens
Gortner, R. A., s. S. I. Aronovsky
Goßner, B., Die bei der Entstehung der Silikose wirksamen mineralischen Stoffe. R. **83**, 236
Gottschalk, V. H., Koerzitivkraft des pulverisierten Magnesits. R. **82**, 114
— und H. W. St. Clair, Die Anwendung der Schall- und Ultraschallschwingungen in der Metallurgie. R. **83**, 105
Grabar, P., und S. Nikitine, Porendurchmesser der zur Ultrafiltration gebrauchten Kollodiummembranen. R. **82**, 368
— und J.-A. de Loureiro, Die mikroskopische Struktur der Kollodium-Ultrafilter von abgestufter Porosität. R. **82**, 368
Graf, O., und K. Egner, Versuche über die Eigenschaften der Hölzer nach der Trocknung. B. **82**, 378
Granger, F. S., Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd: Verharzung von Phenolalkoholen. R. **82**, 372
Gratia, A., Herrichtung der Luftdruckultrazentrifuge von Henriot und Huguenard für biologische Zwecke und Fortsetzung. R. **83**, 233
— Ultrazentrifugierung der Bakteriophagen. R. **83**, 233
— und L. Goreczky, Ultrazentrifugierung einiger bakteriziden Bestandteile des normalen Kaninchenserums. R. **83**, 234
— — Ultrazentrifugierung hämolytischer Seren. (Agglutinine, Sensibilisatoren, Alexin.) R. **83**, 233
— und P. Manil, Ultrazentrifugierung des Pflanzenvirus. R. **83**, 233
— — Ultrazentrifugierung und Kristallisation eines Gemisches aus Tabakmosaikkrankheitsvirus und Bakteriophagen. R. **83**, 233
— und H. Plotz, Ultrazentrifugierung des in vitro gezüchteten Vakzinevirus. R. **38**, 234
Greene, R. A., s. W. T. Mc George
Greenup, H. W., und L. E. Olcott, Scheidewände aus Latex für (Akkumulatoren-) Batterien. R. **82**, 234
Gribnau, Fr. B., Absorption und Zerstreuung des Lichtes in hydrophoben Kolloiden: Experimentelle Prüfung der Mie'schen Theorie. O. **82**, 15. — Untersuchung des seitlich zerstreuten Lichtes. O. **82**, 158
— C. J. Krom und H. R. Kruyt, Lichtdruck und Photophorese in kolloiden Lösungen. R. **82**, 363
Griffin, H. K., und H. H. Storch, Apparat für genaue Plastizitätsmessungen bei hohen Temperaturen. R. **82**, 368
Grönwall, A., Die Bedeutung des Verhältnisses zwischen Bluteiweißkonzentration und dem sog. kolloidosmotischen Druck. R. **82**, 116
Großfled, H., Methode der Permeabilitätsbestimmung tierischer Gewebezellen in vitro. R. **83**, 111
— Osmotischer Druck und Vitalfärbung. R. **83**, 111
Gurney, R. W., Theorie der elektrischen Doppelschicht in adsorbierten Filmen. R. **82**, 113
Gußmann, W., s. E. Sauer
Gustafson, H., s. A. S. Behrmann

Haas, H., Einwirkung der Wärme auf die Baumwolle. R. **83**, 250
Haberlandt, H., Radioaktive Höfe im Fluorit von Striegau. R. **82**, 115
Hadert, H., Elsners Farbenchemiker-Jahrbuch 1938. B. **83**, 248
Hald, P. M., s. A. J. Eisenman
Hall, G., und C. Schwartz, Hygienischer Wert von Natriummetaphosphat beim Geschirrspülen. R. **82**, 374; **83**, 341
— J. A., Ölharz der „slash pine". R. **83**, 246
Haller, R., Nochmals zur Frage der Existenz von Querelementen in den nativen vegetabilischen Gespinstfasern. R. **82**, 120
Hammes, H., s. E. Jenckel
Hanak, J., und L. Schwarz, Aktive Zustände des Hefeplasmas. R. **82**, 230
Hanel, H., Feststellung der Flugfähigkeit von Gesteinsstäuben. R. **82**, 367
Hansen, L. A., s. A. J. Stamm
Hanson, W. T., s. R. M. Evans
Harders-Steinhäuser, M., Polarisationsoptische Erforschung der Struktur des Zahnschmelzes. S.-R. **83**, 86
Harman, M. W., Vulkanisationscharakteristik von Abkömmlingen des Merkaptobenzothiazols. R. **82**, 234
Harrison jr., J. G., s. E. W. Oldham
Hartelius, V., Methode, das Wachstum der Hefe durch Änderungen des p_H in der Nährlösung zu messen. R. **83**, 238
Hartmair, V., Vakuolenkonzentration in Pflanzenzellen. R. **82**, 232
Hartmann, J. H., Verstärkerfolien, ihre Beurteilung und Eigenschaften. R. **82**, 371
Haslam, G. S., und C. A. Klaman, Der T 50-Test in seiner Anwendung auf ZnO-(Kautschuk-)Mischungen. R. **83**, 106
Haupt, H., s. H. Fuchß
Hauser, E. H., Kolloidchemische Betrachtungen über Kaolin als Füllstoff. R. **83**, 245
— W., Einfluß von Gerbstoffen auf Permeabilität und Osmose. R. **82**, 116
Heen, E., Alginsäure: Viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmungen. O. **83**, 204
— s. a. G. Lunde
Heim, F., Der Einfluß des Harnstoffs auf die Hydratation von Eiweiß. R. **82**, 121
Heimes, F., Anwendung der Theorien über den Glaszustand auf einige besondere Eigenschaften des Emails. R. **83**, 244
Heiß, J., s. H. Fromherz
— R., Die Aufgaben der Kältetechnik in der Bewirtschaftung Deutschlands mit Lebensmitteln. B. **82**, 377
Heller, W., Der Einfluß der Größe kolloider Teilchen auf ihre optische Anisotropie. R. **83**, 231

Heller, W., und G. Quimpfe, Die isotherme reversible Änderung der Absorption in thixotropen Solen. R. **83**, 231
— — Die isotherme reversible Immobilisierung der Teilchen in thixotropen Solen. R. **83**, 231
— — Der Einfluß einer Orientierung nichtkugeliger kolloider Teilchen auf ihre Aggregationsgeschwindigkeit. R. **83**, 232
— — Die beiden möglichen Orientierungen des kolloiden Goethits im magnetischen Feld. R. **83**, 232
Hellmann, H., Einführung in die Quantenchemie. B. **82**, 126
Helm, J., s. W. Schramek
Henry, D. C., s. W. T. Astbury
Herbert, W., s. G. Bailleul
Herčík, F., Eine durch α-Strahlen verursachte progressive Nekrose in der Pflanzenepidermis. R. **83**, 110
Herman, L., und F. Bernstein, Eigenschaften der mit wässerigen oder alkalischen Natriumsalizylatlösungen behandelten photographischen Platten. R. **83**, 244
Hermance, H. W., s. B. L. Clarke
Herrmann, P., Bituminöse Straßenbaustoffe. Tätigkeitsbericht des technischen Untersuchungsamtes der Stadt Berlin. B. **83**, 248
— D. B., s. R. L. Taylor
Hermans, P. H., Deformationsmechanismus und Feinstruktur der Hydratzellulose: Art des mizellaren Aufbaues der Hydratzellulosefasern und die Vorgänge bei ihrer Deformation. O. **83**, 71
— und A. J. de Leeuw, Deformationsmechanismus und Feinstruktur der Hydratzellulose. O. **82**, 58
Heß, R. H., s. H. G. Swope
Hickman, K. C. D., Molekulardestillation. Apparate und Methoden. R. **82**, 369
Hiratsuka, G., Pharmakologische Beeinflussung der glomerulären Filtration und tubulären Rückresorption. R. **82**, 119
— Die Veränderungen der glomerulären Filtration und tubulären Rückresorption der Niere bei Leberkrankheiten sowie bei experimentellen Leberschädigungen. R. **82**, 119
Hirsch, G. C., und L. H. Bretschneider, Der intraplasmatische Stoffwechsel in den Darmzellen von Ascaris lumbricoides. R. **82**, 370
Hoffmann, C., Permeabilitäts-Untersuchungen an der Grünalge Chaetomorpha aerea. R. **82**, 369
— E., Eigenschaften und Funktionen natürlicher und künstlicher Membranen. S.-R. **82**, 99
— Herstellung, Eigenschaften und Korngrößebestimmung mineralischer Suspensionen mit besonderer Berücksichtigung des Graphits. S.-R. **82**, 351; **83**, 99
— Die Herstellung kolloider Präparate anorganischer Stoffe mit Hilfe hydrophiler Kolloide (Schutzkolloide). S.-R. **83**, 221, 324
— K., Eine neue Lichtquelle für die Ultramikroskopie, die Hg-Hochdrucklampe. O. **83**, 9
— und H. A. Wannow, Vergleichende Untersuchungen der Durchlässigkeit und der Teilchenzahlen bei der Koagulation von As_2S_3-Solen. O. **83**, 258
Höfler, K., Permeabilitätsunterschiede in verschiedenen Geweben einer Pflanze und ihre vermutlichen chemischen Ursachen. R. **82**, 369
Hofmann, U., s. E. Podschus
Holch, H., Versuche mit Photogelatine als Schutzkolloid. R. **83**, 337
Holmström, A., s. R. Collander
Holwerda, K., Einflüsse kapillarelektrischer Art bei der Peptisierung von Edestin durch Elektrolytlösungen. R. **82**, 365
— Kolloidchemische Untersuchungen über Edestin. R. **82**, 364, 365
— Aussalzen und Peptisieren von Edestin durch Mischungen zweier Salzlösungen. R. **82**, 366
Hoos, B. G., s. M. O. Schur
Horst, A. R. van, s. I. R. Wray
Hougen, O. A., s. N. H. Ceaglske
Hovorka, F., und J. K. Anthony, Elektrodenpotentiale. Ihr Einfluß auf die Korrosion von Legierungen und Metallen durch Schmiermittel. R. **82**, 371
Howell, H. C., s. H. E. Schweyer
Hubbell, D. S., Ein neuer anorganischer Zement und Klebstoff. R. **82**, 234
Huber, Br., Hundert Jahre Siebröhrenforschung. R. **82**, 370
Hunkel, L., Zerstäubungstrockner. R. **82**, 374
Hussain, M., s. G. Basu
Husung, E., Adsorption von Gasen und Gasgemischen durch Spezialkohlen. R. **83**, 246
Hutchinson, M. L., und T. K. Sherwood, Der Flüssigkeitsfilm bei der Gasabsorption. R. **82**, 228
Hüttig, G. F., Die Zwischenzustände, welche bei chemischen Umwandlungen fester Stoffe durchschritten werden. R. **82**, 229
— und E. Strotzer, Die Verfolgung der Alterungsvorgänge innerhalb glasiger Körper durch magnetische Messungen. R. **83**, 232
— E. Zeidler und E. Franz, Das Erinnerungsvermögen der festen Materie. R. **82**, 363
Hykešová, E., s. J. Řeřábek

Ingerson, E., s. G. W. Morey
Ingmanson, J. H., s. A. R. Kemp

Jabłczyński, K., und S. Ciołek, Koagulation von kolloidem Eisenhydroxyd durch Quecksilbersalze. R. **83**, 333
Jacob, E., Die Reichsbodenschätzung. R. **83**, 336
Jacquet, P., Das Gefüge galvanischer Überzüge. R. **83**, 243
Jander, W., und J. Wuhrer, Hydrothermale Reaktionen: Die Bildung von Magnesiumhydrosilikaten. R. **83**, 234
Janicki, J., und D. Assenhajm, Lipoide der einzelnen Proteinfraktionen aus Serum verschiedener Herkunft. R. **82**, 120
Jaques, A. G., Kinetik der Zelldurchdringung. R. **82**, 118
Jelinek, B., s. J. Dedek
Jenckel, E., und H. Hammes, Die Größe der Wasserstoffblasen aus Aluminium in Salzsäure. R. **82**, 123
Jermolenko, F. N., und I. K. Burankowa, Theorie der Bildung periodischer Niederschläge beim Verdampfen von Lösungen. R. **83**, 333
Jesserer, H., s. R. Kratschmayer
— und F. Lieben, Die Biuretreaktion: Eiweißverbindungen des Kupfers, Nickels und Kobalts. R. **83**, 107
Johnston, J., s. F. Fenwick

Jordan-Lloyd, D., Die Konservierung von Häuten und Fellen. R. 82, 124
— Übelriechende Schuhe. R. 82, 124
— und P. White, Die Verarbeitung neuseeländischer Felle. R. 82, 124
Jullien, A., und M. Peillon, Der Durchtritt von Kochsalzlösungen durch das Myokard von Helixpomatia. R. 83, 240
— — Durchtritt des KCl durch das Myokard von Helixpomatia. R. 83, 240

Kagarise, I. H., s. A. J. Currier
Kaho, H., Die Wasserpermeabilität des Protoplasmas. R. 82, 122
Kamieński, B., und L. Benis, Potentiale an Phasengrenzflächen in Flotationsprozessen. R. 83, 332
Kamiya, N., Das Verhalten der mitotischen Figur unter der Wirkung des Gleichstromes. R. 83, 238
Kanamaru, K., T. Takada und K. Aikawa, Das elektrokinetische Potential: des Glases gegenüber Dioxan—H_2O, Äthylalkohol—H_2O, Azeton—H_2O. O. 83, 288, 294
Kapsenberg, G., Apparatur zum selbsttätigen Auswaschen, Filtrieren und Extrahieren. R. 82, 236
Kargin, A. W., und A. A. Stepanowa, Koagulation von Arganosolen der Azetylzellulose. R. 83, 332
— s. a. R. Tschernitzkaja
Katsurai, T., Das Hydrosol des ferromagnetischen Eisenoxyds. O. 82, 172
— Ein durch Zerreiben von Ferro- und Ferrisalz entstandenes Gel. O. 83, 37
Kaufmann, H. P., und P. Mardner, Herstellung von Filmen durch Schwefelung von trocknenden Fetten in dünnen Schichten. R. 83, 332
Kauko, Y., und Y. Välkkilä, Die Konservierung des Grünfutters. O. 82, 207
Keith jr., P. C., s. R. E. Wilson
Kauppi, T. A., s. S. L. Baß
Keller, R., Elektrische Ladungen des gesunden und kranken Zytoplasmas. R. 82, 121
Kemp, A. R., Gereinigter Kautschuk für elektrische Isolation. R. 82, 371
— Zusammensetzung und Struktur von Hevea-Latex. R. 83, 338
— und J. H. Ingmanson, Schnellvulkanisation von Kautschuk. R. 83, 245
Kempf, A., Die Topographie des latenten photographischen Bildes. R. 83, 244
Kersting, F., Adsorption von Farbstoffen an Zellwänden und ihre Verdrängung durch anorganische Salze. R. 83, 110
Keyes, D. B., s. H. D. Foster
Killeffer, D. H., Sandpapier wächst heran. R. 82, 371
Kimball, C. S., s. F. D. Snell
King, A., s. D. F. Cheesman
— J. G., s. F. S. Sinnat
Kisser, J., und Y. Kondo, Der mikrochemische Nachweis zwei- und dreiwertiger Phenole mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. R. 83, 234
Kitaj, W., s. W. Pauli
Kittelberger, W. W., Verhältnis der Feuchtigkeitsdurchlässigkeit zur Haltbarkeit bei Anstrichsystemen. R. 83, 239
Kjaer, E., s. A. H. M. Andreasen
Klaman, C. A., s. G. S. Haslam
Klein, A., Die Ausnutzung der Hemizellulosen und verwandter Kohlehydrate. R. 82, 118
Klemenc, A., Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen. B. 83, 119
Kline, G. M., und B. M. Axilrod, Methoden zur Prüfung plastischer Stoffe. R. 82, 115
Knapp, I. E., Bestimmung des Unverseifbaren in Kolophonium. R. 83, 114
Kneppó, E., s. A. v. Buzágh
Knöll, H., Liesegang'sche Ringe aus Harnsäure. O. 82, 76
Kobosew, N., s. P. Bessalow
Koch, W., Eigenschaften und Anwendungen von Äthylzellulose. R. 83, 338
Koets, P., und H. R. Kruyt, Die Hydratation hydrophiler Kolloide, insbesondere der polymeren Kohlenhydrate. O. 82, 315
Kohlschütter, H. W., Anorganische Chemie. B. 82, 376
— und F. Spieß, Herstellung verglimmender Eisenhydroxyde durch Fällung an Grenzflächen. R. 83, 230
Kolesnikow, L. A., s. P. A. Palkin
Kondo, Y., s. J. Kisser
Kopaczewski, W., Gelierung der Proteinkörper. R. 83, 110
Kornfeld, G., Einfluß der Temperatur auf die Reaktion der Wasserstoffatome mit der Gefäßwand. R. 83, 229
Koschara, W., Die Tswettsche Adsorptionsanalyse (chromatographische Analyse). R. 82, 115
Kowalke, O. L., Die Art des Flüssigkeitsaustritts aus Rohröffnungen. R. 83, 332
Kramer, G., Mikroanalytische Nachweise anorganischer Ionen. Ausführung und Reaktionsbilder. B. 83, 247
Krasnodebski, J., s. H. Rafalowska
Kratschmayer, R., und H. Jesserer, Die Biuretreaktion bei niedermolekularen organischen Substanzen. R. 82, 229
Krause, A., und E. Borzeszkowski, Die osmotische Theorie der Alterung von Metallhydroxydgelen am Beispiel des röntgenographisch amorphen Eisen(III)-hydroxyds. Die Hemmung der Alterung durch Verhinderung der Wasserabgabe und Erhaltung des Gelturgors. O. 82, 312
— Z. Ernst und T. Grzeskowiak, Beschleunigung der Luftoxydation des Eisen(II)-hydroxyds durch Blei(II)-hydroxyd bzw. Pb^{++}-Ionen, sowie der gitterrichtende und gitterstabilisierende Einfluß derselben. R. 82, 115
— und B. Niklewskijin, Hemmungskörper, welche die Alterung und Wasserabgabe des röntgenographisch amorphen Eisen(III)-hydroxydgels verhindern. R. 83, 335
— und E. Tundak, Die Kaltbearbeitung von Eisen(III)hydroxyden und Eisen(III)oxyden. R. 83, 235
— F., Das magnetische Elektronenmikroskop und seine Anwendung in der Biologie. R. 83, 335
— s. a. D. Beischer
Krczil, F., Technische Adsorptionsstoffe in der Kontaktkatalyse. B. 83, 248
Kräusel, R., Versteinerte Wälder. R. 82, 367
Krchma, L. C., s. H. G. Nevitt
Kringstad, H., und G. Lunde, Alginsäure: Röntgenuntersuchungen an gesponnenen Alginsäurefäden. O. 83, 202
Kröger, C., Die neuere Entwicklung unserer Kenntnisse vom Schwefelsäure-Kontaktprozeß. R. 83, 106

Krogh, A., und H. H. Ussing, Durchlässigkeit von Forelleneiern für D_2O und H_2O. R. **83**, 239
Kroll, W., Verformbares Titan und Zirkon. R. **82**, 233
Krom, C. J., s. F. B. Gribnau
Kruyt, H. R., und J. Oosterman, Strömungspotentiale am Platin. R. **82**, 114
— s. a. P. Koets
Ku, P. S., Direkte Bestimmung von Eleostearinsäure in Tungöl. R. **82**, 236
Kubiena, W., Verfahren zur Herstellung von Dünnschliffen von Böden in ungestörter Lagerung. R. **82**, 115
Küntzel, A., Reaktionen zwischen Gerbstoffen und dem Gerüsteiweißkörper der Tierhaut. R. **82**, 124
— G. Vago und A. Seitz, Der Bau der Haarwurzel bei Papillenhaaren und Kolbenhaaren. R. **82**, 120
Küster, E., Pathologie der Pflanzenzelle: Pathologie der Plastiden. B. **82**, 128
Kuwada, Y., Die Hydratationserscheinungen in der Mitose. R. **82**, 122

Lambert, R. H., s. S. E. Sheppard
Lang, K., Läßt sich die grundsätzliche Zusammensetzung von Eiweißkörpern durch die Nahrung verändern? R. **82**, 121
Lasseur, Ph., und C. Marion, Wirkung oberflächenaktiver Stoffe auf die Kulturen von B. aurantiacus tingitanus Remlinger und Bailly und von B. caryocyaneus Beijerinck-Dupaix. R. **83**, 239
Lauer, B. E., s. C. A. Mann
Ledoux, A., Das Absorptionsspektrum opsonierter Quarzoberflächen. R. **83**, 240
Lee, S., und I. Sakurada, Die Temperaturabhängigkeit des Dipolmoments von Zellulose-, Zellobiose- bzw. Glukoseazetat. O. **82**, 72
— — Dielektrische Untersuchungen der Azetonlösungen der Nitro- und Azetylzellulosen. O. **82**, 194
— s. a. I. Sakurada
Leeuw, A. J. de, s. P. H. Hermans
Lemon, J. M., s. M. E. Stansby
Leontiew, J., und K. Markow, Razemisierungskurven der aus den Muskeln gewisser Wirbelloser isolierten Eiweißkörper. R. **83**, 237
Lepeschkin, W. W., Absterbewärme nach Entleerung der Vitaproteide in hungernder Hefe und nach ihrer Synthese in gutgenährter Hefe. R. **82**, 232
— Thermo- und photochemische Erscheinungen beim Absterben der Zellen. R. **82**, 116, 232
Lessig, E. T., Das Goodrich-Flexometer. R. **83**, 106
Lewis, W. K., L. Squires und R. D. Nutting, Der Mechanismus der Kautschukvulkanisation mit Schwefel. R. **83**, 245
Lieben, F., s. H. Jesserer
Liebmann, H., s. J. A. Crowther
Liesegang, R. E., Chemische Eigenschaften von Aerosolen. S.-R. **83**, 217
Lincoln, B. H., G. D. Byrkit und W. L. Steiner, Chlorverbindungen als Zusätze zu Schmiermitteln. Chemische Konstitution und Filmdicke, wie sie in der Timken-Maschine bestimmt werden. R. **83**, 113
Lindner, K., Neue Erfahrungen und Anregungen auf dem Gebiete der Waschmittelerzeugung. R. **83**, 114
Lison, L., Das Verhalten der in den Harntubulus der Kröte eingespritzten basischen Farbstoffe. R. **83**, 240
— Die resorptive Permeabilität des Harnkanälchens der Kröte für einige diffusible saure Farbstoffe, untersucht mittels intraglomulärer Injektion. R. **83**, 240
Littmann, E. R., Terpen-Maleinsäureanhydrid-Harze. R. **82**, 126
Loiseleur, J., Adsorption der Polypeptide an die Eiweißkörper. Verhalten einer Peptonlösung. R. **83**, 242
— und R. Colliard, Adsorption der Polypeptide an die Eiweißkörper des Blutplasmas. R. **83**, 242
Lonergan, G. P., Ein automatisches Verfahren zur Fabrikation von Trockenmilchpulver. R. **83**, 246
Loomis, R. J., s. S. Mason
Lottermoser, A., Sehr feine Holsfasern als kolloide Elektrolyten. R. **83**, 104
— und K. Edelmann, Die Adsorption von aliphatischen Aminen und von Eiweißspaltprodukten an Aluminiumoxyd aus wässeriger Lösung. O. **83**, 262
— und R. Steudel, Der Einfluß oberflächenaktiver Anionen und Kationen auf Halogensilbersole und photographische Emulsionen. O. **82**, 319. — Die Messung der Aufnahme von oberflächenaktiven Alkyl-Pyridiniumkationen durch Jodsilber. O. **83**, 37
— und F. Wultsch, Die Reife von Viskoselösungen. O. **83**, 180
Loureiro, J.-A. de, s. P. Grabar
Lowen, L., L. Anderson und R. W. Harrison, Kornmehle als Antioxydantien für Erzeugnisse der Fischerei. R. **82**, 236
Lucas, F. F., Ultraviolettmikroskopie von Hevea-Latex. R. **83**, 338
Ludany, G. v., s. L. Goreczky
Lunde, G., Der Meerestang als Rohstoffquelle. R. **82**, 235
— E. Heen und E. Oy, Alginsäure: Die Konstitution der Alginsäure. O. **83**, 196
— s. a. H. Kringstad
Lüppo-Cramer, Anomale Adsorption bei photographischen Vorgängen. O. **83**, 83, 322
Luyet, B. J., und M. C. Gibbs, Mechanismus des Gefrierens und Absterbens in schnell gekühlten epidermalen Pflanzenzellen. R. **82**, 232

Machu, W., Kolloide und kapillaraktive Stoffe als Hemmungsmittel der Korrosion, insbesondere der Säurekorrosion von Metallen. P. B. **82**, 240
— s. a. W. J. Müller
Macormac, A. R., und F. K. Cameron, Zellstoffe aus der gesamten Baumwollpflanze. R. **82**, 372
Mair, B. J., und C. B. Willingham, Vergleich von Schmierölfraktionen mit synthetischen Kohlenwasserstoffen. Physikalische Eigenschaften und chemische Konstitution. R. **83**, 113
Malchow, A., Die Abdichtung von Bauwerken unter Verwendung von Asphalt und Bitumen. R. **82**, 373
Manegold, E., Kapillarsysteme: Die Permeabilität kohärenter und kompakter Materie für gasförmige und gelöste Stoffe (Systematischer Teil). O. **82**, 26. — (Experimenteller Teil.) O. **82**, 269; **83**, 146, 299

Manegold, E., und K. Solf, Kapillarsysteme: Die Permeabilität kohärenter und kompakter Materie für gasförmige und gelöste Stoffe. O. **82**, 135. — Dynamik des Diffusionshebers. O. **83**, 19. — Ortsgebundene Reaktionen im Diffusions- bzw. Strömungsfeld (Modellbetrachtungen). O. **83**, 24
Manil, P., s. A. Gratia
Mann, C. A., B. E. Lauer und C. T. Hultin, Organische Korrosionsverzögerer. R. **82**, 123
Mantell, C. L., und H. L. Rubenkoenig, Manila-Harze. Ursprung, Eigenschaften und Anwendungen. R. **82**, 372
Marceron, L., und H. Cerf de Mauny, Hämolysevermögen einiger Saponine und ihre Wirkung auf die Viskosität des Blutserums in vitro. R. **83**, 239
Marion, C., s. Ph. Lasseur
Mark, H., s. F. Eirich
Marklund, G., Vergleichende Permeabilitätsstudien an pflanzlichen Protoplasten. R. **82**, 369; **83**, 236
Markow, K. W., und D. G. Dachniuk, Bestimmungsmethoden der dynamischen Aktivität von Adsorbentien und ein neues Verfahren zur Gewinnung von Luft—Dampfgemischen konstanter Zusammensetzung. R. **83**, 334
— s. a. J. Leontiew
Martin jr., S. M., und J. C. Patrick, Konstitution der Polysulfidkautschuke. R. **82**, 124
Mason, G., s. E. Phillis
— R. B., und C. S. Taylor, Explosionen von Staubwolken aus Aluminiumstaub. R. **82**, 229
— S., R. J. Loomis, S. D. Patterson, H. G. Nevitt und L. C. Krchma, Die physikalischen Eigenschaften von Asphalt. Viskositäts-Temperatur-Abhängigkeit. R. **82**, 236
Mazille, M., Eine irreversible trockene Elektrodialyse des Blutserums. R. **83**, 234
Meier, K., Lampenschirmpapier. R. **82**, 371
Meißner, A., Isolierstoffe mit erhöhter Wärmeleitfähigkeit. R. **83**, 339
— I., und E. Wöhlisch, Die Einwirkung hydrotroper Substanzen auf das Fibrinogen und die Blutgerinnung. R. **83**, 107
Mérigoux, R., Die Verunreinigung von Gläsern durch fettige Stoffe. R. **83**, 229
Meyer, M., Die submikroskopische Struktur der kutinisierten Zellmembranen. R. **83**, 243
Miley, H. A., und U. R. Evans, Die Passivität von Metallen. R. **82**, 112
Minne, R., s. W. L. Dulière
Mittasch, A., Katalyse und Determinismus. B. **83**, 119
Miura, H., Die Veränderungen des kolloidosmotischen Drucks und der Eiweißfraktion des Blutserums bei akuter Kohlenoxydvergiftung. R. **82**, 118
— Die Veränderungen der zirkulierenden Blutmenge durch Einatmung von sauerstoffarmer, -reicher und kohlensäurereicher Luft. R. **82**, 119
— Die Veränderungen des kolloidosmotischen Drucks des Blutserums bei progressiver Sauerstoffverdünnung, zugleich das Verhalten der Leber hierbei. R. **82**, 119
Molès, E., Die Adsorptionskorrektur bei der Methode der Grenzdichten. R. **83**, 234
Monachan, B. R., und R. L. White, Wirkung von Proteinen auf die elektrophoretische Beweglichkeit und Senkungsgeschwindigkeit von roten Blutkörperchen. R. **82**, 233
Monaghan-Watts, B., Die Eignung der Sojabohnen-Eiweißstoffe für das Schneeschlagen. R. **82**, 373
Montfort, C., Die Bedeutung der natürlichen Lichtfelder für die spezifische photochemische Wirkung bestimmter Strahlen. R. **82**, 370
Moraczewski, W. v., und T. Sadowski, Die Verdrängung der Kationen in der gequollenen Gelatine. Einfluß des Cholesterins und des Lezithins auf die Quellbarkeit. R. **82**, 117
Morel, C., s. L. Placidi
Morey, G. W., und E. Ingerson, Die pneumatolytische und hydrothermale Änderung und Synthese von Silikaten. R. **82**, 367
Morita, J., Die Vitalfärbung zytoplasmatischer Granula. R. **82**, 122
Morrill, H. L., s. T. S. Carswell
Mosebach, G., Kryoskopisch ermittelte osmotische Werte bei Meeresalgen. R. **82**, 119
Motzkus, E., Prüfung von Anstrichen auf Brennbarkeit. R. **82**, 372
Müller, W. J., W. Machu und W. Stidl, Auflösung von festem Wasserglas in Wasser. R. **83**, 337
— R., s. F. Durau
Musher, S., s. F. N. Peters jr.

Naegeli, C., Grundriß der organischen Chemie. B. **83**, 247
Nagelstein, E., Entmischung von Emulsionen. O. **83**, 324
Nakamura, T., Doppelbrechung der Chromosomen in Paraffinschnitten. R. **82**, 122
Natta, G., Elektronenstrahl-Untersuchung der niedergeschlagenen Metalle und ihrer Legierungen. R. **82**, 363
Needham, J., und J.-R. Robinson, Die Molekülform der Eiereiweißkörper. R. **83**, 240
Nellen, A. H., Eigenschaften des Kautschuks beim Austritt aus Öffnungen. Einfluß der Temperatur und des Abstandes der Mühlenwalzen. R. **82**, 371
Nemours, E. I. du Pont de, & Co., Methacrylatharze. R. **82**, 126
Neu, R., Das Verderben der Fette und Öle. Die Kreisreaktion und ihre Träger. R. **82**, 373
Neuschul, P., Pharmazeutische Industrie und Kolloidchemie: Ein Überblick über die kolloidchemisch bedeutungsvollen pharmazeutischen Patente aus den Jahren 1934 und 1935. P. B. **83**, 343
Nevitt, H. G., und L. C. Krchma, Einfluß der Temperatur auf die Konsistenz von Asphalten. Der Viskositätstemperaturkoeffizient als Index. R. **82**, 235
Nicloux, M., Die völlige Permeabilität aller Gewebe, einschließlich der Haut des intakten Frosches, für Alkohol. Der Alkoholgehalt des Wassers des Interstitialplasmas und des Protoplasmawassers eines Wassertieres ist gleich dem des Mediums, in das das Tier getaucht ist. R. **82**, 120
— Die Gleichheit der Alkoholgehalte des Wassers des Organismus eines Wassertieres und des Außenmediums; Argument zugunsten der Hypothese eines an die Eiweißkörper gebundenen Wassers. R. **83**, 240
Nielsen, A., Kautschuk als chemischer Rohstoff. R. **82**, 234
Nikitine, S., s. P. Grabar
Niklewskijin, B., s. A. Krause

Norton, F. H., Das Fließen keramischer Körper bei erhöhten Temperaturen. R. **82**, 123
— Ein Instrument zur Messung der Bearbeitbarkeit von Tonen. R. **83**, 337

Oberbach, J. Die neuere Technik und Entwicklung des Teerstraßenbaues. R. **83**, 339
Oknow, M. G., Die Korngröße in Metallen. R. **83**, 111
Olcott, L. E., s. H. W. Greenup
Oldham, E. W., und J. G. Harrison jr., Bestimmung freien Kohlenstoffs in Kautschukwaren. R. **82**, 371
Olson, F. R., W. H. Peterson und E. C. Sherrard, Einfluß von Lignin auf die Gärung zellulosehaltiger Stoffe. R. **82**, 372
Oosterman, J., s. H. R. Kruyt
Ostrouch, M., Bedeutung der Belegzellen des Magens im Sekretionsprozeß. R. **83**, 241
Ostwald, Wo., Polydispersität und Polymolekularität. O. **82**, 226
— und H. Erbring, Dynamik gewisser Flüssigkeitsbewegungen in Kapillarsystemen (Lloyd-Effekt). O. **83**, 13
— und H. Roederer, Kolloidchemie der tetraalkylierten Ammoniumsalze. O. **82**, 174
Otto, G., Neue Wege und Verfahren in der Lederfärberei. P. B. **83**, 120
Oy, E., s. G. Lunde

Paic, M., und M. Chorokhoff, Ultrazentrifugierung des Hämolysins. R. **83**, 233
Paik, A. J., S. Swann jr. und D. B. Keyes, Katalysatoren für das Gleichgewicht C_2H_4, H_3O, $C_2H_5 \cdot OH$. R. **83**, 332
Paine, H. W., s. J. H. Clewell
Palkin, P. A., und L. A. Kolesnikow, Herstellung von Karbo-Silikagelen und ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften. R. **83**, 334
Parsons, D. E., s. J. W. Mc Burner
Patrick, J. C., s. S. M. Martin jr.
Pauli, W., und W. Kitay, Allgemeine Chemie der Kolloid-Kolloidreaktionen. O. **82**, 43
— J., und St. Szper, Vergleichende elektrochemische Untersuchungen an einigen hochgereinigten lyophilen Solen: Dextrin und lösliche Stärke. O. **82**, 335
Pavelka, F., Experimenteller Beitrag zur Frage des Korrosionsschutzes durch Kolloidgraphit. O. **82**, 215
Payne, H. F., und W. H. Gardner, Permeabilität von Lackfilmen. Relativer Einfluß der Struktur und anderer Faktoren. R. **82**, 228
Pazsiczky, G. v., Herstellung, Verarbeitung und Verwendung von Glasfäden. R. **83**, 104
Peillon, M., s. A. Jullien
Pepper, W. P., s. E. C. C. Baly
Pérez, J. J., und G. Sandor, Löslichkeitsoptimum und isoionischer Punkt der Pseudoglobuline des Pferdeserums. R. **83**, 242
Peters jr., F. N., und S. Musher, Hafermehl als Antioxydans. R. **82**, 236
Pevsner, V., s. D. L. Rubinstein
Pfeiffer, H., Experimentelle Untersuchungen über die Nicht-Newton'sche Natur des Protoplasmas. R. **83**, 238
Philippoff, W., Die Strömung von Stoffen mit Fließfestigkeit. O. **83**, 163
Phillis, E., und G. Mason, Konzentration der im Vakuolen- und im Zellsaft gelösten Stoffe. R. **82**, 120
Piatscheck, K., Aus der Braunkohle. B. **83**, 247
Pier, M., Kohlehydrierung. Ein Vergleich der Hydrierungsprodukte aus Kohle und aus Öl. R. **82**, 229
Pietschmann, K., Bestrahlung von Chlorella vulgaris mit Röntgenstrahlen. R. **83**, 239
Placidi, L., und C. Morel, Eine besondere Eigenschaft des viskösen Eiweißkörpers des Antimilzbrandserums. R. **83**, 240
Platzmann, C. R., Erfahrungen bei der Verwendung von Bitumen zu Betonschutzanstrichen. R. **82**, 373
Plotz, H., s. A. Gratia
Podschus, E., U. Hofmann und K. Leschewski, Röntgenographische Strukturuntersuchung von Ultramarinblau und seinen Reaktionsprodukten. R. **82**, 229
Polson, A., Die Diffusion von Zellulosederivaten. O. **83**, 172
Porter, B. H., s. R. Szymanowitz
— D. J., s. S. D. Cryder
Postelmann, A., Die Ursache der Blaufärbung gesteinsbildender Quarze. R. **82**, 115
Power, M. H., s. D. B. Roxburgh
Prausnitz, P. H., Neue Methode zur Ausfällung von Metallsulfiden durch H_2S. R. **83**, 106
Preston, G. D., und L. L. Bircumshaw, Die Oxydation von Metallen: Der Oxydfilm auf Aluminium. R. **82**, 113
Przyłęcki, St. J. v., Versuch einer Klassifikation der biologischen Kolloide: Analyse und Bestimmung der Bindungsarten. O. **83**, 51
— und H. Rafalowska, Chemische Gruppen der Proteine, die Affinitäten zu Polysacchariden besitzen: Rolle des Tyrosins. R. **82**, 118

Quarrell, A. G., Strukturänderung beim Wachstum von Metallschichten. R. **83**, 104
Quimpfe, G., s. W. Heller

Rafalowska, H., J. Krasnodebski und E. Mystkowski, Chemische Gruppen der Proteine, die Affinitäten zu Polysacchariden besitzen: Seidenfibroin und Seidenpepton. R. **82**, 118
— s. a. St. J. v. Przyłęcki
Ramshorn, K., Wachstums- und elektrische Potentialdifferenzen bei Avana-Koleoptilen. R. **83**, 238
Reid, A., s. P. Evans
Rencker, E., Härten und Kühlen des Borsäureanhydridglases. R. **83**, 336
Řeřábek, J., und D. E. Hykešová, Wirkung der Radiumemanation auf das Leuchten des Protoplasmas. R. **82**, 231
Rescorla, R. A., und F. L. Carnahan, Tierische und pflanzliche Öle. Charakteristika der Viskosität nach der Temperatur. R. **83**, 113

Reuter, L., Protoplasmatische Pflanzenanatomie. R. 83, 110
Rhodes, F. H., und T. E. Wannamaker, Die Schmierfähigkeit von Fetten auf Kalkbasis. R. 83, 246
— und C. S. Wynn, Einfluß von Salzen auf die Reinigungswirkung von Seife. R. 82, 372
Riedel, W., Ein Tropfen-Phänomen. O. 83, 31
Riegert, A., s. F. Schmid
Ries, E., Der Zelltod. R. 83, 241
Riley, R., s. S. B. Applebaum
Rinse, J., und W. H. G. Wiebols, Das Quellen von Filmen aus trocknenden Ölen in Wasser. R. 83, 339
Rippel, A., Eisen-, Agar- und Humuswirkung bei Azotobakter. R. 82, 119
Ritter, G., Konsistente Fette. R. 82, 373
Robinson, J. R., s. J. Needham
Roche, J., und R. Combette, Die Reversibilität der Denaturierung und der Koagulation des Methämoglobins. R. 83, 231
— — Reversibilität der Denaturierung und der Gerinnung des Methämoglobins. R. 83, 241
— und M. Fontaine, Das Atmungspigment der Meeresamprete und die zoologische Verteilung der protohämatinhaltigen Atmungspigmente. R. 83, 242
Roederer, H., s. Wo. Ostwald
Rogers, W. F., und W. A. Shellshear, Stahlkorrosion durch Abwässer aus Ölbrunnen. R. 82, 234
Roll, F., Gefügezonungen in gegossenen Werkstoffen. R. 83, 232
Romanoff, A. L., und R. A. Sullivan, Brechungsindex von Ovalbumin. R. 82, 233
Rosenmann, M., Die Beziehungen der gruppenspezifischen Agglutinine zu den einzelnen Eiweißfraktionen. R. 83, 108
Roßmann, E., Vereinfachte Prüfmethoden für Anstrichfilme. R. 82, 369
Rouard, P., Untersuchung der optischen Eigenschaften sehr dünner Metallschichten. R. 82, 363
Roxburgh, D. B., und M. H. Power, Ein einfacher Elektrodialysator. R. 83, 246
Rubenkoenig, H. L., s. C. L. Mantell
Rubinstein, D. L., und V. Pevsner, Einseitige Permeabilität. R. 82, 230
Rudolph, H., Die Bedeutung moderner Filtermedien innerhalb der nationalen Rohstoffversorgung. R. 83, 116
Ruge, U., Einfluß des Heteroauxins auf das Streckungswachstum des Hypokotyls von Helianthus annuus. R. 82, 122, 232
Ruzizka, L., und W. Stepp, Ergebnisse der Vitamin- und Hormonforschung. B. 83, 118
Ryschkewitsch, E., Physikalische Chemie der modernen Aufbereitung und Verwendung des Graphits. R. 82, 375

Sadowski, T., s. W. v. Moraczewski
Sager, T. B., Durchlässigkeit organischer Polysulfidharze für Wasserstoff. R. 83, 244
Saito, T., Experimentelle Studien über den Harnstoff-Metabolismus. R. 83, 336
Sakamura, T., Eine schematische Darstellung der osmotischen Arbeitsleistung und Zustandsgrößen der Pflanzenzelle. R. 82, 121
Sakurada, I., Genügt eine einzige Konstante für die Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität von hochpolymeren Verbindungen? O. 82, 345
— und S. Lee, Vergleich der dielektrischen Eigenschaften von Triazetylstärke und Triazetylzellulose und die dielektrischen Eigenschaften der Benzollösungen der Tribenzyl- und Palmitylzellulose. O. 82, 67
— s. a. S. Lee
Salkind, S., Der gegenwärtige Stand des mitogenetischen Problems. R. 82, 231
— Unentbehrlichkeit der mitogenetischen Strahlung für die Zellteilung. R. 83, 111
Salo, M., s. C. R. Fordyce
Sameshima, J., und T. Sasaki, Untersuchungen monomolekularer Filme nach einer Wellenmethode. R. 82, 113
Sandor, G., s. J. J. Pérez
Sarin, J. L., s. M. Shafen
Sartorius, F., Größere Leistungen der Membranfilter durch poröse Filterplatten. O. 82, 303
Sasaki, T., s. J. Sameshima
Saubert, G. G. P., s. H. G. Bungenberg de Jong
Sauer, E., und W. Gußmann, Messung der Benetzungsgeschwindigkeit von Farbkörpern. O. 82, 253
— und K. Hagenmüller, Einfluß des Fettgehaltes im Kasein bei dessen Verwendung zur Herstellung von Kaltleimen. O. 83, 210
Savelli, R., Optische Beobachtungen an Plastiden. R. 82, 231
Sawicka, S., s. A. Basiński
Scheibe, A., Piezoelektrizität des Quarzes. B. 83, 340
— G., Reversible Polymerisation als Ursache neuartiger Absorptionsbanden von Farbstoffen. O. 82, 1
Scheibmair, G., Hitzeresistenz-Studien an Mooszellen. R. 83, 243
Scheuring, H., Kalziumstoffwechsel in der ersten Phase der Blutgerinnung: Die Kalziumverschiebung bei der Thrombinbildung. R. 82, 117
— Mechanismus der Thrombinaktivierung durch Chloroform im Plasma und Serum: Wirkungen des Chloroforms auf Oxalatplasma und Serum. R. 83, 106, 107
Schmaltz, D., Die Verwendung der Tylose im chemisch-pharmazeutischen Laboratorium. R. 82, 374
Schmid, F., und A. Riegert, Ultrafiltration von Insulinen ungleichen Reinheitsgrades durch Membranen von abgestufter Porosität. R. 83, 239
Schmidt, L. D., J. L. Elder und J. D. Davis, Die Oxydation von Kohle bei (üblicher) Lagerungstemperatur. Einfluß auf die Karbonisierungseigenschaften. R. 83, 106
— W. J., Bau und Doppelbrechung des Haftscheibenepithels von Cyclopterus lumpus L. R. 83, 242
— Doppelbrechung des „Zytoplasmas" der Purkinjeschen Fäden im Herzen des Schafes. R. 83, 242
— Einfluß der Dehnung in Starre versetzter Muskelfasern auf ihr Bild im polarisierten Lichte. R. 83, 242
— Neuere polarisationsoptische Arbeiten auf dem Gebiete der Biologie. R. 83, 243

Schmitz, A., Die Trübungsänderungen verdünnter Eiweißlösungen durch Neutralsalze. R. **83**, 105
Schoemaker, M. J., s. A. W. Schorger
Schorger, A. W., und M. J. Schoemaker, Hydroxyalkyläther der Zellulose. R. **83**, 338
Schramek, W., und J. Helm, Einige mikroskopische Methoden zur Beschreibung des morphologischen und histologischen Aufbaues von Spinnstoffen. R. **82**, 237
Schuh, A. E., und H. C. Theuerer, Organische Überzüge. Einfluß der Filmdicke auf die physikalischen Eigenschaften und das Verhalten bei der Exposition. R. **82**, 228
Schulte, E., Das Auftreten anomaler (negativer) Osmose im Pflanzenkörper. R. **82**, 370
Schur, M. O., und B. G. Hoos, Nitrierung gereinigter Holzfaser. R. **82**, 371
Schütz, F., Füllstoffverteilung in beschwerten Papieren. R. **83**, 245
Schwalbe, C. G., Kolloidchemische und chemische Unterschiede zwischen Fichtenholz und Fichtenholzschliff. R. **82**, 235
Schwartz, C., s. G. O. Hall
Schwarz, L., s. J. Hanak
Schweyer, H. E., und H. C. Howell, Bestimmung der Fleckenzahl von Asphalt. R. **83**, 246
Scott, D. A., s. J. W. Mc Bain
Seborg, C. A., F. A. Simmonds und P. K. Baird, Die Sorption von Wasserdampf durch Papierrohstoffe. Einfluß der physikalischen und chemischen Behandlung. R. **83**, 112
— R. M., s. A. J. Stamm
Seeger, P. G., Vitalfärbbarkeit der Aszitеszelle. R. **82**, 230
Seelich, F., und M. Coppo, Die Viskositätsänderungen präzipitierender Antigen-Antiserumgemische und ihre Ursachen. R. **83**, 235
Sen, N. B., Liesegangsche Ringe in Abwesenheit eines Gels. R. **82**, 114
Šerý, Z., s. O. Bank
Seybold, A., und K. Egle, Lichtfeld und Blattfarbstoffe. R. **82**, 370
Shafen, M., und J. L. Sarin, Stärkegewinnung aus der Wasserkastanie. R. **83**, 338
Shaw jr., E. H., und L. J. Geppert, Eine kinetische Untersuchung des Absterbens von Paramaecium caudatum unter Einfluß verschiedener toxischer Agentien. R. **82**, 232.
Shellshear, W. A., s. W. F. Rogers
Sheppard, S. E., R. H. Lambert und R. D. Walker, Mechanismus der optischen Sensibilisierung von Silberhalogeniden durch Farbstoffe. R. **83**, 337
Sherwood, T. K., s. M. L. Hutchinson
Shigenaga, M., Eine experimentelle Studie der abnormen Kern- und Zellteilungen an lebenden Zellen. R. **82**, 122
Shinke, N., Eine experimentelle Studie über die Struktur des lebenden Kerns im Ruhezustande. R. **82**, 122
Sibuya, H., Beeinflussung der physikalischen Eigenschaften des Blutes sowie der Blutkatalase durch ultraakustische Schallwellen. R. **82**, 119
Siegert, K., Die Abhängigkeit der Leistung des Vanadin-Katalysators beim Schwefelsäure-Kontaktprozeß von gasförmigen Verunreinigungen und Aktivatoren. R. **82**, 112
Simmonds, F. A., s. C. A. Seborg
Sinnat, F. S., J. G. King und A. Mc Farlane, Hydrierung. R. **82**, 229
Sinnreich, B., s. F. Eirich
Skaupy, W., Das österreichische Patentrecht. P. B. **83**, 250
Smekal, A., Wirkungsgrad mechanischer Zerkleinerungsverfahren. R. **83**, 106
Smith, E. C. B., Native and denatured muscle proteins. R. **83**, 115
— W. C., Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Verseifungszahl von Kolophonium. R. **83**, 114
Snell, F. D., und C. S. Kimball, Kohlenbrikettierung mit Natriumsilikat. R. **82**, 374
Soday, F. J., s. C. A. Thomas
Solf, K., s. E. Manegold
Souci, S. W., Chemische Kennzeichnung und analytische Untersuchung des Torfes. O. **82**, 87
— Die Chemie des Moores. B. **83**, 247
Speitmann, M., Die plastographische Messung polymerhomologer Zustände bei Kunstharzen im Hinblick auf die Verformungstechnik. R. **83**, 338
Spieß, F., s. H. W. Kohlschütter
Squires, L., s. W. K. Lewis
Stamm, A. J., Stärkste Beschränkung des Schrumpfens und Quellens von Holz. Behandlung mit Rohr- und Invertzucker. R. **83**, 245
— und R. M. Seborg, Äußerste Herabsetzung des Schwellens und Schrumpfens von Holz. Behandlung desselben mit synthetischen harzbildenden Stoffen. R. **82**, 125
— und L. A. Hansen, Stärkste Beschränkung des Schrumpfens und Quellens von Holz. Einfluß der Erhitzung in verschiedenen Gasen. R. **83**, 339
Stansby, M. E., und J. M. Lemon, Quantitative Bestimmung von Öl und Fischfleisch. R. **82**, 373
Stark, J., Forschung und Prüfung. B. **83**, 249
Starkweather, H. W., und H. W. Walker, Einfluß von Metalloxyden auf die Eigenschaften von Neopren. R. **82**, 371
— — Widerstandsfähigkeit von Neoprene gegen Wasser. R. **83**, 337
Stathis, E., s. C. Zenghelis
Staudinger, H., Das Molekulargewicht und die Viskosität von Hochpolymeren. O. **82**, 129
— Die Konstitution der Zellulose. R. **82**, 235
Stein, E., s. H. Wieland
Stenger, E., Fortschritte der Photographie. B. **82**, 239
Stenstrom, W., und J. Vigreß, Der Einfluß von Strahlen auf Öltropfen. R. **82**, 363
Stepanowa, A. A., s. A. W. Kargin
Stepp, W., s. L. Ruzizka
Steudel, R., s. A. Lottermoser
Stevens, A., Die bakteriziden und photochemischen Eigenschaften von bestrahltem Petroleum und Mineralöl. R. **82**, 120
— H. P., J. W. W. Dyer und J. W. Rowe, Reinigung und Konzentration von Kautschuklatex, besonders die Dialyse. R. **83**, 337
Stock, E., Taschenbuch für die Farben- und Lackindustrie. B. **82**, 238

Stollenwerk, W., Das Donnansche Membrangleichgewicht bei der Nährstoffaufnahme der Pflanzen. R. **83**, 238
Stoops, W. N., s. S. D. Douglas
Storch, H. H., s. H. K. Griffin
Strachan, J., Bildung statischer Elektrizität auf der Oberfläche fester Dielektrika. R. **82**, 363
Strotzer, E., s. G. F. Hüttig
Strugger, S., Die Vitalfärbung der Plastiden mit Rhodaminen. R. **82**, 232
Sullivan, R. A., s. A. L. Romanoff
Suolahti, O., s. A. I. Virtanen
Swan, C., s. L. T. Work
Swann jr., S., s. J. A. Paik
Sweeney, B. M., s. K. V. Thimann
Swope, H. G., und R. H. Heß, Die Entfernung von Fluoriden aus natürlichen Wässern durch „Defluorite". R. **82**, 374
Swyngedauw, J., Das Verhalten der Gelatinegele bei der Elektrolyse. R. **83**, 231
— Elektrochemische Herstellung von Gelatine im isoelektrischen Zustand. Bedeutende Unterschiede zwischen den isoelektrischen Punkten der Gelatinen des Handels. R. **83**, 230
— Elektrometrische Messung des p_H von Gelatinegelen mittels der Chinhydronelektrode. R. **83**, 230
— Kontrolle des isoelektrischen Zustandes von Gelatinegelen durch Elektrofiltration. R. **83**, 230
— Quantitative Untersuchung der Abhängigkeit der Ultrafiltration durch Gelatinegele vom p_H. R. **83**, 230
Szabó, Z., s. A. v. Buzágh
Szper, J. und St., s. W. Pauli
Szymanowitz, R., und B. H. Porter, Kolloider Graphit und seine Rolle in der keramischen Industrie. R. **82**, 125

Taboury, M.-F., und M. Bellot, Die Einwirkung des Lichts auf das Liesegangsche Phänomen. R. **83**, 231
Takada, T., s. K. Kanamaru
Talley, S. K., s. A. P. Anderson
Tammann, G., Einwirkungsgrenzen in Mischkristallen. R. **82**, 112
Tanaka, R., Einfluß der Röntgenbestrahlung auf das Blutbild bei der Blockierung des Retikuloendothelsystems. R. **82**, 119
Taylor, C. S., s. R. B. Mason
— R. L., D. B. Herrmann und A. R. Kemp, Diffusion von Wasser durch Isolierstoffe—Kautschuk, synthetische Harze und andere organische Stoffe. R. **83**, 113
Tchakhotine, S., Der ultraviolette Mikrostrahlstich, ein neues Mittel zum Studium kolloider Vorgänge in der lebenden Zelle. R. **83**, 234
Teorell, T., Eine Methode zum Studium der Bedingungen in Diffusionsschichten. R. **82**, 367
Theuerer, H. C., s. A. E. Schuh
Thévenet, S., Der Einfluß des gleichen Elektrolyten auf die Viskosität eines Arsensulfidsoles in verschiedenen Stadien seiner Entwicklung. R. **83**, 232
— s. a. A. Boutaric
Thiel, A., Fluoreszenzmessungen mit den Hilfsmitteln der Absolutkolorimetrie: Ein Fluoreszenzphotometer zur Untersuchung des Reche'schen Phänomens und ähnlicher Erscheinungen. R. **82**, 229
Thimann, K. V., und B. M. Sweeney, Die Wirkung von Auxinen auf die protoplasmatische Strömung. R. **82**, 233
Thomas, C. A., und F. J. Soday, Harze aus gekrackten Destillaten. R. **82**, 126
Thurston, R. R., und C. E. Cummings, Eine verbesserte Maschine zur Messung der Duktilität bituminöser Stoffe. R. **82**, 368
Tiemeyer, R., Der Ablauf polymorpher Umwandlungen bei Ammoniumnitrat, NH_4NO_3. R. **82**, 367
Tien Kiu, Die durch Salizylat sensibilisierten Platten. R. **83**, 244
Tiffeneau, R., und O. Gysin, Die Rolle der Plasmaeiweißkörper bei der Blutkörperchensenkungsgeschwindigkeit. Einfluß des Volumens der Eiweißmoleküle. R. **83**, 241
— s. a. P. Armand-Delille
Tiselius, A., Ein neuer Apparat für die elektrophoretische Analyse gemischter Kolloide. R. **83**, 233
Tone, F. J., Die Suche nach harten Stoffen. R. **83**, 337
Traxler, R. N., Die Konsistenz konzentrierter Suspensionen. R. **82**, 114
Tremblay, J.-L., Eigenschaften der Silberelektroden und ihre Anwendung zur Bestimmung der Cl-Ionen in biologischen Systemen. R. **83**, 237
Tschernitzkaja, R., und W. Kargin, Chemische Reaktionen zwischen gleichsinnig geladenen Kolloiden: V_2O_5—As_2S_3; Ag-Halogenid—As_2S_3, Sb_2S_3; Hg—S. R. **83**, 334
Tundak, E., s. A. Krause

Udluft, H., Entstehung der Silikose vom Standpunkt des Mineralogen. R. **83**, 236
Uller, K., Die Entdeckung des Wellenbegriffes. B. **83**, 249
Ullrich, H., Doppelbrechung am lebenden Protoplasma, einigen Zellorganellen sowie der Zellwand. R. **83**, 237
Ulmer, W., Der Jahresgang der Frosthärte einiger immergrüner Arten der alpinen Stufe sowie der Zirbe und Fichte. R. **82**, 370
Umrath, K., Erregungsvorgang und sonstige reizbedingte Veränderungen in der Oberepidermis der Zwiebelschuppen von Allium Cepa. R. **82**, 231
Upton, W. V., und A. M. Buswell, Titansalze in der Wasserreinigung. R. **82**, 374
Urmánczy, A., Korrosion rotierender Metallscheiben. R. **83**, 336
Ussing, H. H., s. A. Krogh

Vago, G., s. A. Küntzel
Väkkilä, Y., s. Y. Kauko
Valentiner, S., Adhäsionsenergiebestimmungen und eine Betrachtung über die Möglichkeit der Bildung einer Sammlerkennziffer. O. **83**, 1
Valette, G., Die hydrotrope Wirkung der Seifen und der gallensauren Salze auf Lezithin. R. **83**, 241
Valkó, E., Kolloidchemische Grundlagen der Textilverdelung. B. **83**, 340
Verzley, F. L., Die Bewertung von Kautschuk und kautschukähnlichen Mischungen als Vibrationsdämpfer. R. **83**, 112

Viallard, R., s. G. Champetier
Vigreß, J., s. W. Stenstrom
Vincent, D., s. G. Florence
— H. L., Durch Sauerstoff induzierte Gelierung ungesättigter Polyester. R. **83**, 340
Virtanen, A. I., und O. Suolahti, Die Sektretion der Proteinasen bei den gelatineverflüssigenden Bakterien. R. **82**, 120
Vlès, F., Im Institut für biologische Physik (der Univ. Straßburg) von 1929—1936 ausgeführte Messungen der isoelektrischen Punkte pathologischer Seren: Physikochemisches Studium eines 4 Jahre lang verfolgten Falles von Sarkom. R. **83**, 237
Vogl, H., Die neuere Kunststoffchemie im Lichte der Kolloidforschung. P. B. **83**, 252

Wacker, A., s. E. Biesalski
Wada, B., Mikrurgische Untersuchungen lebender Zellen in der Teilung. R. **83**, 238
Wagner, W., Zusammenfassender Bericht über die Fortschritte der Glasverspiegelung ab 1930. S.-R. **82**, 378
Walker, H. W., s. H. W. Starkweather
Walter, C., Motortreibmittel. B. **82**, 238
Wampner, H. L., s. C. Bogin
Wannamaker, T. E., s. F. H. Rhodes
Wannow, H. A., s. K. Hoffmann
Wassermann, G., Einfluß von Verunreinigungen auf die Korngröße des Eisens. R. **82**, 233
Wattenberg, H., Chemie des Meerwassers. Die in Spuren vorkommenden Elemente. R. **83**, 235
Weber, Fr., Die Anthazyanophoren von Erythraea. R. **82**, 122
— Plastiden-Studien. R. **82**, 230
— Doppelbrechung und Grana der Chloroplasten. R. **82**, 369
Weckel, K. G., s. H. H. Beck
Weingand, R., Die Herstellung von künstlichen Därmen aus Zellulose. R. **83**, 112
Welsch, M., und W. J. Elford, Bestimmung der Teilchengröße der Actinomyces-Bakteriolysine mittels Ultrafiltration. R. **83**, 240
Wergin, W., Aufbau pflanzlicher Zellwände. R. **83**, 238
Westphal, W. H., Physikalisches Praktikum. B. **83**, 120
White, P., s. D. Jordan-Lloyd
— R. L., s. B. R. Monachan
Wickert, J. N., s. B. G. Wilkes
Wiebols, W. H. G., s. J. Rinse
Wiegand, W. B., p_H-Eigenschaften kolloiden Kohlenstoffs. R. **82**, 229
Wieland, H., und E. Stein, Eisenperoxyd. R. **83**, 233
Wilga, J., Apparat für Plastizitätsmessungen von Kautschuk und Gummi. R. **83**, 337
Wilkes, B. G., und J. N. Wickert, Synthetische aliphatische Netzmittel. R. **83**, 340
Williams, I., Quellen und Lösen von Kautschuk in verschiedenen Lösungsmitteln. R. **82**, 234
Willingham, C. B., s. B. J. Mair
Wilson, E. O., Die Plastizität fein gemahlener Mineralien mit Wasser. R. **82**, 114
— J., Plastische Massen für Mehrschichten-Sicherheitsglas. R. **83**, 244
— R. E., P. C. Keith jr. und R. E. Haylett, Flüssiges Propan, Verwendung im Beseitigen von Wachs und Asphalt sowie in der Raffination schwerer Öle. R. **82**, 126
Winterfeld, K., Einführung in die organisch-präparative pharmazeutische Chemie. B. **82**, 237
Wislicenus, H., Porenviskosimetrie des übermolekularen Aufbaues in Lösungen. R. **83**, 106
Wohler, L. A., Physikalisches Testverfahren für Latexmischungen. R. **82**, 124
Wöhler, M. M., u. a., La synthèse totale en Chimie Organique. B. **83**, 247
Wöhlisch, E., s. I. Meißner
Work, L. T., C. Swan, A. Wasmuth und J. Mattiello, Fischöl. R. **82**, 125
Wray, R. I., und A. R. van Horst, Feuchtigkeitsdurchlässigkeit von Lackfilmen. R. **83**, 113
Wuhrer, J., s. W. Jander
Wuhrmann, K., Einfluß von Neutralsalzen auf das Streckungswachstum der Avena-Koleoptile. R. **83**, 243
Wultsch, F., s. A. Lottermoser
Wynn, C. S., s. F. H. Rhodes

Yamaha, G., Kataphoretische Versuche an den Pollenmutterzellen einiger Pflanzen. R. **82**, 122

Zahn, K., und F. Drexler, Leinöl und Leinölmischungen als Schutzmittel für Natursteine. R. **83**, 339
Zeidler, E., s. G. F. Hüttig
Zenghelis, C., und E. Stathis, Bildung von Kolloiden durch Wasserstoff. R. **83**, 231
— — Katalytische Hydrierungen durch kolloides Rhodium. R. **83**, 234
Zörkendorfer, W., Balneotherapie der Nierensteine. R. **83**, 238
Zorn, H., Die Forschungsaufgaben auf dem Gebiete der Beziehungen zwischen Schmieröleigenschaften und chemischer Konstitution. R. **83**, 114
Zuckerkandl, F., s. N. Fiessinger

Sach-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 82 und 83 (1938)

O. = Originalabhandlung, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung, P. B. = Patentbesprechung.
Die erste fette Zahl zeigt den Band (**82** oder **83**) an, die zweite die Seitenzahl.

Abdichtung von Bauwerken unter Verwendung von Asphalt und Bitumen, Malchow. R. **82**, 373

Absorption, ihre isotherme reversible Änderung in thixotropen Solen, Heller u. a. R. **83**, 231

— und Zerstreuung des Lichtes in hydrophoben Kolloiden: Experimentelle Prüfung der Mie'schen Theorie, Gribnau. O. **82**, 15. — Untersuchung des seitlich zerstreuten Lichtes, Gribnau. O. **82**, 158

— von Gasen durch Wasser und der Flüssigkeitsfilm, Hutchinson u. a. R. **82**, 228

— von Kohlendioxyd, Killeffer. R. **83**, 341

Absorptionsbanden, neuartige, von Farbstoffen, erzeugt durch reversible Polymerisation, Scheibe. O. **82**, 1

Absterben von Paramaecium caudatum unter Einfluß verschiedener toxischer Agentien, eine kinetische Untersuchung, Shaw u. a. R. **82**, 232

Absterbewärme nach Entleerung der Vitaproteide in hungernder Hefe und nach ihrer Synthese in gutgenährter Hefe, Lepeschkin. R. **82**, 232

Adhäsionsenergiebestimmungen und eine Betrachtung über die Möglichkeit der Bildung einer Sammlerkennziffer, Valentiner. O. **83**, 1

Adsorbentien, Bestimmungsmethoden ihrer dynamischen Aktivität und ein neues Verfahren zur Gewinnung von Luft—Dampfgemischen konstanter Zusammensetzung, Markow u. a. R. **83**, 334

Adsorbierte Filme, Theorie ihrer elektrischen Doppelschicht, Gurney. R. **82**, 113

Adsorption, anomale, bei photographischen Vorgängen, Lüppo-Cramer. O. **83**, 83, 322

— der Polypeptide an die Eiweißkörper des Blutplasmas, Loiseleur u. a. R. **83**, 242

— des Systems Essigsäure—Wasser an Blutkohle, Dobine. R. **83**, 229

— einige einfache, diese Erscheinung in Gemischen ausdrückende Formeln, Boutaric. R. **83**, 229

— schwach solvatisierter Kolloide an festen Adsorbentien: Die Adsorption von kolloidem Eisenhydroxyd an Quarz, Buzágh und Kneppó. O. **82**, 150

— und heterogene Katalyse, Baly. R. **82**, 111

— von aliphatischen Aminen und Eiweißspaltprodukten an Aluminiumoxyd aus wässeriger Lösung, Lottermoser und Edelmann. O. **83**, 262

— von Aluminiumhydroxyd durch Kieselgur, Baly und Pepper. R. **82**, 111

Adsorption. von Fluoriden aus Salzen mittels Aluminiumoxydgels, Boruff. R. **83**, 246

— von Gasen an Bleichloridkugeln, Durau u. a. R. **82**, 362

— von Gasen und die Gleichung des flüssigen Zustandes, Baly. R. **82**, 112

— von Gasen und Gasgemischen durch Spezialkohlen, Husung. R. **83**, 246

— wahre, des Lösungsmittels und des gelösten Körpers in konzentrierten Lösungen, Möglichkeit einer Methode zu ihrer Bestimmung, Dobine. R. **83**, 229

Adsorptionsanalyse, Tswett'sche (chromatographische Analyse), Koschara. R. **82**, 115

Adsorptionserscheinungen und Elektronenemission, de Boer. B. **82**, 127

Adsorptionskorrektur bei der Methode der Grenzdichten, Molès. R. **83**, 234

Adsorptionsstoffe, technische, in der Kontaktkatalyse, Krczil. B. **83**, 248

Aerosole, ihre chemischen Eigenschaften, Liesegang. S.-R. **83**, 217

Agfa. Veröffentlichungen des wissenschaftlichen Zentrallaboratoriums der photographischen Abteilung. B. **82**, 239

Agglutinin, seine Lokalisierung im viskösen Eiweißkörper, Charpentier u. a. R. **83**, 240

Agglutinine, gruppenspezifische, ihre Beziehungen zu den einzelnen Eiweißfraktionen, Rosenmann. R. **83**, 108

Aggregationsgeschwindigkeit nichtkugeliger kolloider Teilchen unter Einfluß ihrer Orientierung, Heller u. a. R. **83**, 232

Alginsäure, ihre Konstitution, Lunde, Heen und Öy. O. **83**, 196

Alkoholgehalt des Wassers des Interstitialplasmas und des Protoplasmawassers eines Wassertieres ist gleich dem des Mediums, in das das Tier getaucht ist, Nicloux. R. **82**, 120

Alkyl-Pyridiniumkationen, oberflächenaktive, Messung ihrer Aufnahme durch Jodsilber, Lottermoser und Steudel. O. **83**, 37

Alterung, künstliche, von Kognak durch Silber, Beavens. R. **82**, 373

— von Metallhydroxydgelen, ihre osmotische Theorie am Beispiel des röntgenographisch amorphen Eisen(III)-hydroxyds. Die Hemmung der Alte-

rung durch Verhinderung der Wasserabgabe und Erhaltung des Gelturgors, Krause und Borzeszkowski. O. 82, 312
Alterungsvorgänge innerhalb glasiger Körper, ihre Verfolgung durch magnetische Messungen, Hüttig u. a. R. 83, 232
Aluminium, bedeckt durch einen Oxydfilm, Preston u. a. R. 82, 113
— in Salzsäure, Größe der Wasserstoffblasen, Jenckel u. a. R. 82, 123
Aluminium-Taschenbuch. B. 83, 249
Aluminiumhydroxyd, seine Adsorption durch Kieselgur, Baly und Pepper. R. 82, 111
Aluminiumstaub, Explosionen seiner Staubwolken, Mason u. a. R. 82, 229
Amine, aliphatische, und Eiweißspaltprodukte, ihre Adsorption aus wässeriger Lösung, Lottermoser und Edelmann. O. 83, 262
— Zyklohexylamin und Dizyklohexylamin. Eigenschaften und Verwendung, Carswell u. a. R. 83, 339
Ammoniumnitrat, Ablauf polymorpher Umwandlungen bei NH_4NO_3, Tiemeyer. R. 82, 367
Ammoniumsalze, tetraalkylierte, ihre Kolloidchemie, Ostwald und Roederer. O. 82, 174
Analysen, quantitative, ihre Ausführung, Biltz. B. 82, 237
Anisotropie, optische, kolloider Teilchen in Abhängigkeit von deren Größe, Heller. R. 83, 231
Anstriche, ihre Prüfung auf Brennbarkeit, Motzkus. R. 82, 372
Anstrichfarben, ihre thixotropen Eigenschaften, Gamble. R. 83, 113
Anstrichfilme, vereinfachte Methoden zu ihrer Prüfung, Roßmann. R. 82, 369
Antheridien von Chara contraria, polarisationsmikroskopisch beobachtet, Becker. R. 83, 243
Anthozyanophoren von Erythraea, Weber. R. 82, 122
Antigen-Antiserumgemische, präzipitierende, ihre Viskositätsänderungen und deren Ursachen, Seelich u. a. R. 38, 235
Antioxydantien für Erzeugnisse der Fischerei: Kornmehle, Lowen u. a. R. 82, 236
Antioxydans, Hafermehl, Peters. R. 82, 236
Apparat, neuer, für die elektrophoretische Analyse gemischter Kolloide, Tiselius. R. 83, 233
Arizonaböden, Oxydation ihres Schwefels, Mc George. R. 83, 234
Apparatur zum selbsttätigen Auswaschen, Filtrieren, Extrahieren, Kapsenberg. R. 82, 236
Arsensulfidlösungen, kolloide, die von der Zeit und dem Einfluß der Elektrolyte abhängigen Variationen ihrer Viskosität, Boutaric u. a. R. 83, 231
Arsentrisulfid- und Vanadinpentoxydsole in Reaktion, Tschernitzkaja u. a. R. 83, 334
Arsensulfidsol, Einfluß des gleichen Elektrolyten auf seine Viskosität in verschiedenen Stadien seiner Entwicklung, Thévenet. R. 83, 232
Arsentrisulfidsole, vergleichende Untersuchungen der Durchlässigkeit und der Teilchenzahlen bei ihrer Koagulation, Hoffmann und Wannow. O. 83, 258
Arzneimittelsynthese, chemische, Einführung, Winterfeld. B. 82, 237
Asphalt, Bestimmung seiner Fleckenzahl, Schweyer u. a. R. 83, 246
Asphalt, seine physikalischen Eigenschaften. Viskositäts-Temperatur-Abhängigkeit, Mason u. a. R. 82, 236
— und Bitumen, ihre Verwendung zur Abdichtung von Bauwerken, Malchow. R. 82, 373
Asphalte, Einfluß der Temperatur auf ihre Konsistenz. Der Viskositätstemperaturkoeffizient als Index, Nevitt u. a. R. 82, 235
Asziteszelle, seine Vitalfärbbarkeit, Seeger. R. 82, 230
Äthan-Pyrolyse in Gegenwart von Dampf, Cryder u. a. R. 82, 363
Äthylen, Wasser, Alkohol, Katalysatoren für dieses Gleichgewicht, Paik u. a. R. 83, 332
Atmungspigment der Meereslamprete, Roche u. a. R. 83, 242
Auskunftsstellen. Verzeichnis von Schrifttum-Auskunftsstellen der Technik und verwandter Gebiete. B. 82, 238
Auswaschen, Filtrieren, Extrahieren, selbsttätiges, eine Apparatur dafür, Kapsenberg. R. 82, 236
Auxin, seine Wirkung auf das Streckenwachstum, Ruge. R. 82, 232
Auxine, ihre Wirkung auf die protoplasmatische Strömung, Thimann u. a. R. 82, 233
Azetaldehyd, Katalysatoren für seine Oxydation in der Dampfphase, Foster u. a. R. 83, 229
Azetonlösungen der Nitro- und Azetylzellulosen, ihre dielektrische Untersuchung, Lee und Sakurada. O. 82, 194
Azotobakter unter Eisen-, Agar- und Humuswirkung, Rippel. R. 82, 119
Azetylzellulose, Koagulation ihrer Organosole, Kargin u. a. R. 83, 332

Bakterien. Wirkung von oberflächenaktiven Stoffen auf die Kulturen von B. aurantiacus tingitanus Remlinger und Bailly und von B. caryocyaneus Beijerinck-Dupaix, Lasseur u. a. R. 83, 239
Bakteriensuspensionen, ihre optischen Eigenschaften, Bonét-Maury. R. 83, 242
Bakteriolysine. Bestimmung der Teilchengröße der Actinomyces-Bakteriolysine mittels Ultrafiltration, Welsch u. a. R. 83, 240
Bakteriophagen, ihre Ultrazentrifugierung, Gratia. R. 83, 233
Balneotherapie der Nierensteine, Zörkendorfer. R. 83, 238
Barytteilchen, ihre Haftfähigkeit in Elektrolytlösungen, Buzágh und Szabó. O. 83, 139
Bauhölzer und Holzverbindungen, ihre Tragfähigkeit, Graf. B. 83, 346
Baumwolle, Gewinnung von Zellstoff aus der gesamten Pflanze, Macormac u. a. R. 82, 372
— unter Einwirkung von Wärme, Haas. B. 83, 250
Bauwerke, ihre Abdichtung unter Verwendung von Asphalt und Bitumen, Malchow. R. 82, 373
Benetzungs- und Ausbreitungsfähigkeiten wässeriger Lösungen, Cupples. R. 82, 229
Benetzungsgeschwindigkeit von Farbkörpern, ihre Messung, Sauer und Gußmann. O. 82, 253
Benzoereaktion, kolloide, ihre Sensibilisierung, Borin. R. 83, 233

Biologie. Herrichtung der Luftdruckultrazentrifuge von Henriot und Hugenard für biologische Zwecke, und Fortsetzung, Gratia. R. **83**, 233
Benzylphenole, ihre keimtötende Wirkung. Einfluß des Zusatzes von sulfoniertem Öl, Carswell u. a. R. **83**, 116
Betonschutzanstriche durch Bitumen, Platzmann. R. **82**, 373
Biologie. Neuere polarisationsoptische Arbeiten auf diesem Gebiet, Schmidt. R. **83**, 243
Biologische Kolloide, ihre Klassifikation: Analyse und Bestimmung d. Bindungsarten, v. Przyłęcki. O. **83**, 51
Bitumen, seine Verwendung zu Betonschutzanstrichen, Platzmann. R. **82**, 373
Bituminöse Stoffe, eine verbesserte Maschine zur Messung ihrer Duktilität, Thurston u. a. R. **82**, 368
Biuretreaktion bei niedermolekularen organischen Substanzen, Kratschmayer u. a. R. **82**, 229
— Eiweißverbindungen des Kupfers, Nickels und Kobalts, Jesserer u. a. R. **83**, 107
Blatt. Protoplasmatische Anatomie des Helodea-Blattes, Drawert. R. **83**, 111
Blattfarbstoffe und Lichtfeld, Seybold u. a. R. **82**, 370
Blausucht. Verminderung der Blutkörperchensenkungsgeschwindigkeit bei der angeborenen Blausucht. Die Ursachen dieser Erscheinung, Armand-Delille. R. **83**, 241
Bleivergiftungsgefahr durch Leitungswasser, Fuchß, Bruns und Haupt. B. **83**, 117
Blut, Beeinflussung seiner physikalischen Eigenschaften sowie der der Blutkatalase durch ultraakustische Schallwellen, Sibuya. R. **82**, 119
— Verhältnisse des osmotischen Druckes zwischen Zellen und Serum im strömenden Blut, Eisenman u. a. R. **82**, 120
Blutbild, seine Beeinflussung durch Röntgenbestrahlung bei der Blockierung des Retikuloendothelsystems, Tanaka. R. **82**, 119
Bluteiweiß, seine Wiederherstellung sowie die seines kolloidosmotischen Druckes im normalen und pathologischen Zustand, Fukuhara. R. **82**, 119
Bluteiweißkonzentration, Bedeutung ihres Verhältnisses zu dem sog. kolloidosmotischen Druck, Grönwall. R. **82**, 116
Blutgerinnung, der Kalziumstoffwechsel in ihrer ersten Phase: Die Kalziumverschiebung bei der Thrombinbildung, Scheuring. R. **82**, 117
— und Fibrinogen unter der Einwirkung hydrotroper Substanzen, Meißner. R. **83**, 108
Blutkörperchen, Bindung von Farbstoffen in vitro, Dognon. R. **83**, 240
— Rolle der Plasmaeiweißkörper bei ihrer Senkungsgeschwindigkeit. Der Einfluß des Volumens der Eiweißmoleküle, Tiffeneau u. a. R. **83**, 241
— rote, Wirkung von Proteinen auf ihre elektrophoretische Beweglichkeit und Senkungsgeschwindigkeit, Monachan u. a. R. **82**, 233
Blutmenge, zirkulierende, ihre Veränderungen durch Einatmung sauerstoffarmer, -reicher und kohlensäurereicher Luft, Miura. R. **82**, 119
Blutplasma, Adsorption der Polypeptide an seine Eiweißkörper, Loiseleur. R. **83**, 242
— und Glaskörper von Lophius piscatoria L., Verteilung von Chlornatrium und Glukose zwischen ihnen, Derrien. R. **83**, 241
Blutplasmagel, seine Analyse durch Diffusion, Bucher. B. **82**, 376
Blutserum, seine anaphylaktisierenden Eigenschaften befinden sich im viskösen Eiweißkörper dieses Serums, Charpentier u. a. R. **83**, 242
— seine irreversible trockene Elektrodialyse, Mazille. R. **83**, 234
— Wirkung einiger Saponine auf ihre Viskosität in vitro, Marceron u. a. R. **83**, 239
— Veränderungen seines kolloidosmotischen Druckes und seiner Eiweißfraktion bei akuter Kohlenoxydvergiftung, Miura. R. **82**, 118
— Veränderungen seines kolloid-osmotischen Druckes bei progressiver Sauerstoffverdünnung, zugleich das Verhalten der Leber hierbei. R. **82**, 119
Blutultrafiltrat, seine Absorption im Ultraviolett, Florence u. a. R. **83**, 242
Boden. Oxydation von Schwefel in Arizonaböden und Einfluß auf die Bodeneigenschaften, Mc George u. a. R. **83**, 234
— Reichsbodenschätzung, Jacob. R. **83**, 336
Böden, Verfahren zur Herstellung von Dünnschliffen in ungestörter Lagerung, Kubiena. R. **82**, 115
Braunkohle, Piatscheck. B. **83**, 247
Brikettierung von Kohle mit Natriumsilikat, Snell u. a. R. **82**, 374
Bromsilberkristalle, mikrokinematische Untersuchungen über ihre direkte Schwärzung und Entwicklung, Frieser. R. **83**, 337

Chemie, anorganische, Kohlschütter. B. **82**, 376
— industrielle: Organische Industrien, Dupont. B. **83**, 247
— organisch-präparative pharmazeutische, Einführung, Winterfeld. B. **82**, 237
— organische, die Totalsynthese, Wöhler u. a. B. **83**, 247
— — Grundriß, Naegeli. B. **83**, 247
— unorganische, experimentelle Einführung, Biltz. B. **83**, 342
Chemische Philosophie, Dumas. B. **82**, 376
— Technologie, Lehrbuch, Ost. B. **83**, 120
Chlorionen in biologischen Systemen, ihre Bestimmung mit Silberelektroden, Tremblay. R. **83**, 237
Chloroform, seine Wirkung auf Oxalatplasma und Serum, Scheuring. R. **83**, 106, 107
Chlorophyllkörner, ihr Aufbau, Frey-Wyßling. R. **83**, 111
Chloroplasten, ihre Doppelbrechung und Grana, Weber. R. **82**, 369
Chloroprenpolymere, plastische, Bleiglätte als Beschleuniger, Clapson. R. **83**, 112
Chrom und Gold, elektroniedergeschlagenes, untersucht mit Röntgenstrahlen, Basu u. a. R. **82**, 113
Chromatophoren, ihre Doppelbrechung, Becker. R. **83**, 111
Chromosomen in Paraffinschnitten, ihre Doppelbrechung, Nakamura. R. **82**, 122
Cupren als Korkersatz, Fritz. R. **83**, 338

Darm von Ascaris lumbricoides, der intraplasmatische Stoffwechsel in seinen Zellen, Hirsch u. a. R. **82**, 370

Därme, künstliche, ihre Herstellung aus Zellulose, Weingand. R. **83**, 112
Dehydratation, ein die reversible Entmischung der Kernkolloide bedingender Faktor, Bank. R. **82**, 370
Destillation von Molekülen. Apparate und Methoden, Hickman. R. **82**, 369
Dextrin und lösliche Stärke, vergleichende elektrochemische Untersuchungen, Pauli und Szper. O. **82**, 335
Dialyse. Ein einfacher Elektrodialysator, Roxburgh u. a. R. **83**, 246
— von Eiweiß, eine schnelle Methode, Bernhart. R. **83**, 115
Dickspülung, ihre Herstellung und Prüfung, Evans u. a. R. **82**, 236
Dielektrische Eigenschaften von Triazetylstärke im Vergleich mit denen der Triazetylzellulose und die dielektrischen Eigenschaften der Benzollösungen der Tribenzyl- und Palmitylzellulose, Sakurada und Lee. O. **82**, 67
— Untersuchungen an Azetonlösungen der Nitro- und Azetylzellulosen, Lee und Sakurada. O. **82**, 194
Diffusion von Wasser durch Isolierstoffe — Kautschuk, synthetische Harze und andere organische Stoffe, Taylor u. a. R. **83**, 113
— von Zellulosederivaten, Polson. O. **83**, 173
Diffusions- und Strömungsfeld hinsichtlich ortsgebundener Reaktionen, Manegold und Solf. O. **83**, 24
Diffusionsanalyse am Blutplasmagel, Bucher. B. **82**, 376
Diffusionsheber, seine Dynamik, Manegold und Solf. O. **83**, 19
Diffusionsschichten, eine Methode zum Studium ihrer Bedingungen, Teorell. R. **82**, 367
Diffusionsversuche und Anwendung der Diffusionsgesetze auf die Aufnahme der Nährstoffe durch die Pflanzen, d'Ans. R. **83**, 238
Dilatometrische Methode zum Studium kolloider Gele, Boutaric. R. **83**, 234
Doppelschicht, elektrische, in adsorbierten Filmen, Theorie, Gurney. R. **82**, 113
Duktilität bituminöser Stoffe, eine verbesserte Maschine zu ihrer Messung, Thurston u. a. R. **82**, 368
Dünnschliffe von Böden in ungestörter Lagerung, Verfahren zu ihrer Herstellung, Kubiena. R. **82**, 115

Edestin, Einflüsse kapillarelektrischer Art bei seiner Peptisierung durch Elektrolytlösungen, Holwerda. R. **82**, 365
— kolloidchemisch untersucht, Holwerda. R. **82**, 364, 365
— seine Aussalzung und Peptisierung durch Mischungen zweier Salzlösungen, Holwerda. R. **82**, 366
Eier. Die „Pseudorhizoide" der Fucuseier, Fritz. R. **82**, 230
Eiereiweißkörper, ihre Molekülform, Needham u. a. R. **83**, 240
Eisen-, Agar- und Humuswirkung bei Azotobakter, Rippel. R. **82**, 119
Eisen, Einfluß von Verunreinigungen auf seine Korngröße, Wassermann. R. **82**, 233
Eisen(II)hydroxyd, Beschleunigung seiner Luftoxydation durch Blei(II)hydroxyd bzw. $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen, sowie der gitterrichtende und gitterstabilisierende Einfluß derselben, Krause u. a. R. **82**, 115
Eisenhydroxyd, kolloides, seine Adsorption an Quarz, Buzágh und Kneppó. O. **82**, 150
— — seine Koagulation durch Quecksilbersalze, Jabłczyński u. a. R. **83**, 333
Eisenhydroxyde, verglimmende, ihre Herstellung durch Fällung an Grenzflächen, Kohlschütter u. a. R. **83**, 230
Eisen(III)-hydroxyd, röntgenographisch amorphes, als Beispiel für die osmotische Theorie der Alterung von Metallhydroxydgelen, Krause und Borzeszkowski. O. **82**, 312
Eisen(III)hydroxyde und Eisen(III)oxyde, ihre Kaltbearbeitung, Krause u. a. R. **83**, 235
Eisen(III)hydroxydgel, röntgenographisch amorphes, Hemmungskörper, welche seine Alterung und Wasserabgabe verhindern, Krause u. a. R. **83**, 335
Eisenhydroxydsole, verdünnte, ihre periodische Koagulation, Gore. O. **82**, 203
Eisenoxyd, das ferromagnetische, sein Hydrosol, Katsurai. O. **82**, 172
Eisenperoxyd, Wieland u. a. R. **83**, 233
Eiweiß, eine schnelle Methode für seine Dialyse, Bernhart. R. **83**, 115
— Einfluß des Harnstoffs auf seine Hydratation, Heim. R. **82**, 121
— Reaktionen zwischen koagulierenden Säuren und Eiweißkörpern, Abraham. R. **83**, 239
Eiweißkörper des Harns, physikochemisch untersucht, Florence u. a. R. **83**, 237
— des menschlichen Serums, ihre titrimetrische Bestimmung, Dulière u. a. R. **83**, 240
— des menschlichen Serums, quantitatives Studium ihrer Bindung von Trichloressigsäure, Dulière u. a. R. **83**, 240
— ihre Erforschung mit Röntgenstrahlen, Astbury. O. **83**, 130
— intrazellulärer, röntgenographisch untersucht, Champetier u. a. R. **83**, 242
— isoliert aus den Muskeln gewisser Wirbelloser, ihre Razemisierungskurven, Leontiew u. a. R. **83**, 237
— läßt sich ihre grundsätzliche Zusammensetzung durch die Nahrung verändern? Lang. R. **82**, 121
— Löslichkeitsoptimum und isoionischer Punkt der Pseudoglobuline des Pferdeserums, Pérez u. a. R. **83**, 242
— visköser, des Antimilzbrandserums, Placidi u. a. R. **83**, 240
Eiweißlösungen, verdünnte, ihre Trübungsänderungen durch Neutralsalze, Schmitz. R. **83**, 105
Eiweißspaltprodukte und aliphatische Amine, ihre Adsorption an Aluminiumoxyd aus wässeriger Lösung, Lottermoser und Edelmann. O. **83**, 262
Eiweißverbindungen von Kupfer, Nickel und Kobalt, Jesserer u. a. R. **83**, 107
Elektrizität, statische, ihre Bildung auf der Oberfläche fester Dielektrika, Strachan. R. **82**, 363

Elektrodenpotentiale, ihr Einfluß auf die Korrosion von Legierungen und Metallen durch Schmiermittel, Hovorka u. a. R. **82**, 371
Elektrodialysator, ein einfacher, Roxburgh u. a. R. **83**, 246
Elektrokinetisches Potential: Elektrokinetisches Potential des Glases gegenüber dem Gemisch Dioxan—Wasser, Kanamaru, Takada und Aikawa. O. **83**, 288. — Elektrokinetisches Potential an den Grenzflächen Glas/Äthylalkohol—H_2O und Glas/Azeton—H_2O, Kanamaru, Takada und Aikawa. O. **83**, 294
Elektrolyte, kolloide, dargestellt durch sehr feine Holzfasern, Lottermoser. R. **83**, 104
Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen, de Boer. B. **82**, 127
Elektronenoptik, Busch und Brüche. B. **82**, 127
Elektronenmikroskop als Hilfsmittel der Kolloidforschung, Beischer u. a. R. **83**, 335
— magnetisches, und seine Anwendung in der Biologie, Krause. R. **83**, 335
Elektronenstrahl-Untersuchung der niedergeschlagenen Metalle und ihrer Legierungen, Natta. R. **82**, 363
Elektrophoretische Analyse gemischter Kolloide, ein neuer Apparat dafür, Tiselius. R. **83**, 233
Eleostearinsäure in Tungöl, ihre direkte Bestimmung, Ku. R. **82**, 236
Email, Anwendung der Theorien über den Glaszustand auf einige seiner besonderen Eigenschaften, Heimes. R. **83**, 244
Emulsionen, ihre Entmischung, Cheesman und King. O. **83**, 33
— ihre Entmischung, Nagelstein. O. **83**, 324
Entwickler, ihr Reduktionspotential und die Rolle des Sulfits. R. **83**, 112
Enzymologie, kurzes Lehrbuch, Bersin. B. **82**, 377
Erinnerungsvermögen der festen Materie, Hüttig u. a. R. **82**, 363
Ernährungswirtschaft, nationale, und Kolloidchemie, Erbring. R. **82**, 373
Erregungsvorgang und sonstige reizbedingte Veränderungen in der Oberepidermis der Zwiebelschuppen von Allium Cepa, Umrath. R. **82**, 231
Essigsäure—Wasser, Adsorption dieses Systems an Blutkohle, Dobine. R. **83**, 229
Explosionen von Staubwolken aus Aluminiumstaub, Mason u. a. R. **82**, 229

Farben- und Lackindustrie, Taschenbuch, Stock. B. **82**, 238
Farben. Vorschlag eines Systems für die Klassifizierung von Hausanstrichfarben, Browne. R. **82**, 372
Farbenchemiker-Jahrbuch 1938, Elsners, Hadert B. **83**, 248
Farbkörper, Messung der Geschwindigkeit ihrer Benetzung, Sauer und Gußmann. O. **82**, 253
Farbstoffe, basische, Abhängigkeit ihrer Aufnahme und Speicherung durch Pflanzenzellen von inneren und äußeren Faktoren, Borriß. R. **83**, 110
— Einfluß anorganischer Salze auf ihre Aufnahme und Abgabe durch die pflanzliche Zelle, Drawert. R. **83**, 110
— ihre Adsorption an Zellwänden und ihre Verdrängung durch anorganische Salze, Kersting. R. **83**, 110
Farbstoffe, ihre reversible Polymerisation als Ursache neuartiger Absorptionsbanden, Scheibe. O. **82**, 1
Fasern, s. Gespinstfasern
Felle, neuseeländische, ihre Verarbeitung, Jordan-Lloyd. R. **82**, 124
Fermente, Hormone, Vitamine und die Beziehungen dieser Wirkstoffe zueinander, Ammon und Dirscherl. B. **83**, 118
Ferro- und Ferrisalz, ein durch ihr Zerreiben entstehendes Gel, Katsurai. O. **83**, 37
Feste Stoffe, die Zwischenzustände, welche bei ihren chemischen Umwandlungen durchschritten werden, Hüttig. R. **82**, 229
Fette auf Kalkbasis, ihre Schmierfähigkeit, Rhodes u. a. R. **83**, 246
— konsistente, Ritter. R. **82**, 373
— trocknende, in dünnen Schichten, Herstellung von Filmen durch ihre Schwefelung, Kaufmann u. a. R. **83**, 332
— und Öle, ihr Verderben. Die Kreisreaktion und ihre Träger, Neu. R. **82**, 373
— — — Kornmehle als Antioxydantien für Erzeugnisse der Fischerei, Lowen. R. **82**, 236
Fettsäuren, ihre Fettresorption und Dialyse, Breusch. R. **83**, 108
Fettsynthese, biologische, Fiedler. R. **83**, 335
Feuchtigkeitsdurchlässigkeit von Lackfilmen, Wray u. a. R. **83**, 113
Feuerstein, Isolierung und Färbung in vitro gewisser seiner Mikrofossilien, Deflandre. R. **82**, 115
Fibrinogen und Blutgerinnung unter der Einwirkung hydrotroper Substanzen, Meißner u. a. R. **83**, 107
Fichtenholz und Fichtenholzschliff, ihre kolloidchemischen und chemischen Unterschiede, Schwalbe. R. **82**, 235
Film. Flüssigkeitsfilm bei der Gasabsorption, Hutchinson u. a. R. **82**, 228
— Organische Überzüge. Einfluß der Filmdicke auf die physikalischen Eigenschaften und das Verhalten bei der Exposition, Schuh u. a. R. **82**, 228
— Permeabilität von Lackfilmen. Relativer Einfluß der Struktur und anderer Faktoren, Payne u. a. R. **82**, 228
Filmcharakteristika. Einfluß der Reaktion ultravioletter Strahlung auf flüssige Milch, Beck u. a. R. **83**, 115
Filme. Herstellung gleichförmiger Testfilme aus Schellack und anderen Lacken, Bruins. R. **83**, 114
— ihre Herstellung durch Schwefelung von trocknenden Fetten in dünnen Schichten, Kaufmann u. a. R. **83**, 332
— monomolekulare, ihre Untersuchung nach einer Wellenmethode, Sameshima u. a. R. **82**, 113
Filtermedien, moderne, ihre Bedeutung innerhalb der nationalen Rohstoffversorgung, Rudolph. R. **83**, 116
Filterplatten, poröse, als Vergrößerer der Leistungen der Membranfilter, Sartorius. O. **82**, 303
Filtrieren, Extrahieren, Auswaschen, selbsttätiges, eine Apparatur dafür, Kapsenberg. R. **82**, 236
Fischfleisch, quantitative Bestimmung seines Öles, Stansby u. a. R. **82**, 373

Fischöl, Work u. a. R. **82**, 125
Fleisch und Fische, ihre Frischhaltung, Heiß. B. **82**, 377
Flexometer nach Goodrich, Lessig. R. **83**, 106
Flotation. Potentiale an Phasengrenzflächen in Flotationsprozessen, Kamieński u. a. R. **83**, 332
Fluoreszenzmessungen mit den Hilfsmitteln der Absolutkolorimetrie: Ein Fluoreszenzphotometer zur Untersuchung des Reche'schen Phänomens und ähnlicher Erscheinungen, Thiel. R. **82**, 229
Fluoride, ihre Entfernung aus natürlichen Wässern durch „Defluorite", Swope u. a. R. **82**, 374
Fluorit von Striegau, radioaktive Höfe in ihm, Haberlandt. R. **82**, 115
Flußmittel. Weichlotflußmittel, Barber. R. **83**, 242
Flüssigkeiten, ihre Spinnbarkeit: Polystyrolfäden, Erbring. O. **82**, 132
Flüssigkeitsaustritt aus Rohröffnungen, Kowalke. R. **83**, 332
Flüssigkeitsbewegungen in Kapillarsystemen (Lloyd-Effekt), ihre Dynamik, Ostwald und Erbring. O. **83**, 13
Flußspat im Illinois-Gebiet, Bildung der Verdrängungslagerstätten, Currier. R. **82**, 116
Forelleneier, ihre Durchlässigkeit für D_2O und H_2O, Krogh. R. **83**, 239
Forschung und Prüfung. 50 Jahre Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Stark. B. **83**, 249
Fossilien: Isolierung und Färbung in vitro gewisser Mikrofossilien des Feuersteins, Deflandre. R. **82**, 115
Froschhaut, isolierte, ihre teilweise Durchlässigkeit für Alkohol, Fontès. R. **83**, 239
Frosthärte einiger immergrüner Arten der alpinen Stufe, sowie der Zirbe und Fichte, Ulmer. R. **82**, 370
Futter. Konservierung des Grünfutters, Kauko und Välkkilä. O. **82**, 207

Gallium, Einecke. B. **82**, 128
Galvanische Überzüge, ihr Gefüge, Jacquet. R. **83**, 243
Gärung zellulosehaltiger Stoffe, beeinflußt von Lignin, Olson u. a. R. **82**, 372
Gas. Die Adsorptionskorrektur bei der Methode der Grenzdichten, Molès. R. **83**, 234
— Flüssigkeitsfilm bei seiner Absorption, Hutchinson u. a. R. **82**, 228
Gase, ihre Adsorption an Bleichloridkugeln, Durau u. a. R. **82**, 362
— ihre Adsorption und die Gleichung des flüssigen Zustandes, Baly. R. **82**, 112
— ihre Behandlung und Reindarstellung, Klemenc. B. **83**, 119
— und Gasgemische, ihre Adsorption durch Spezialkohlen, Husung. R. **83**, 246
Gasolin, polymeres, Egloff. R. **83**, 113
Gasreaktionen mit der Kontaktkerze, insbesondere die gasanalytische Bestimmung von Stickoxydul, Stickoxyd und Methan mit Palladium, Platin und Rhodium, Biesalski u. a. R. **82**, 362
Gel, entstanden durch Zerreiben von Ferro- und Ferrisalz, Katsurai. O. **83**, 37
Gelatine, gequollene, Verdrängung der Kationen. Einfluß des Cholesterins und des Lezithins auf die Quellbarkeit, v. Moraczewski. R. **82**, 117
Gelatine, im isoelektrischen Zustand, ihre elektrochemische Herstellung. Bedeutende Unterschiede zwischen den isoelektrischen Punkten der Gelatinen des Handels, Swyngedauw. R. **83**, 230
— photographische, als Schutzkolloid, Holch. R. **83**, 337
Gelatinegele, elektrometrische Messung ihres p_H mittels der Chinhydronelektrode, Swyngedauw. R. **83**, 230
— ihr Verhalten bei der Elektrolyse, Swyngedauw. R. **83**, 231
— Kontrolle ihres isoelektrischen Zustandes durch Elektrofiltration, Swyngedauw. R. **83**, 230
Gele, kolloide, ihre Untersuchung durch die dilatometrische Methode, Boutaric. R. **83**, 234
Gelierung ungesättigter Polyester, durch Sauerstoff induziert, Vincent. R. **83**, 340
Gelwasser in Skeletten und Makrokristallen, Balarew. O. **83**, 319
Gerbstoffe, ihr Einfluß auf Permeabilität und Osmose, Hauser. R. **82**, 116
— in Reaktion mit dem Gerüsteiweißkörper der Tierhaut, Küntzel. R. **82**, 124
Geruchssinnreizung, als Modelle dafür Koazervate, die für Dämpfe organischer Nichtelektrolyte empfindlich sind, Bungenberg de Jong u. a. R. **82**, 230
Geschirrspülen, der hygienische Wert eines Zusatzes von Natriummetaphosphat, Hall u. a. R. **82**, 374
Gespinstfasern, native vegetabilische, nochmals zur Frage von Querelementen in ihnen, Haller. R. **82**, 120
Gewebe, ihre völlige Permeabilität für Alkohol, Nicloux. R. **82**, 120
Gewebekulturen, Einwirkung von Neutronen auf ihr Wachstum, Fischer. R. **82**, 122
Gewebezellen, tierische, Methode der Bestimmung ihrer Permeabilität in vitro, Großfeld. R. **83**, 111
Glas, flaches, der kennzeichnende Verlauf von Sprungbildungen, Anonym. R. **83**, 112
— Härten und Kühlen des Borsäureanhydridglases, Rencker. R. **83**, 336
— Plastische Massen für Mehrschichten-Sicherheitsglas, Wilson. R. **83**, 244
— sein elektrokinetisches Potential gegenüber dem Gemisch Dioxan—Wasser, Äthylalkohol—Wasser, Azeton—Wasser, Kanamaru, Takada und Aikawa. O. **83**, 288, 294
Gläser, ihre Verunreinigung durch fettige Stoffe, Mérigoux. R. **83**, 229
Glasfäden, ihre Herstellung, Verarbeitung und Verwendung, v. Pazsiczky. R. **83**, 104
Glasige Körper, Verfolgung ihrer Alterung durch magnetische Messungen, Hüttig u. a. R. **83**, 232
Glaskörper und Blutplasma von Lophius piscatoria L., die Verteilung von Chlornatrium und Glukose zwischen ihnen, Derrien. R. **83**, 241
Glasoberfläche, frisch gespaltene, ihre Leitfähigkeit, Geddes. R. **83**, 244
Glasverspiegelung, ihre Fortschritte ab 1930, Wagner. P. B. **82**, 378
Glomeruläre Filtration und tubuläre Rückresorption, ihre pharmakologische Beeinflussung, Hiratsuka. R. **82**, 119

Goethit, kolloider, die beiden möglichen Orientierungen im magnetischen Feld, Heller u. a. R. **83**, 232
Gold, s. a. Silber
— und Chrom, elektroniedergeschlagenes, untersucht mit Röntgenstrahlen, Basu u. a. R. **82**, 113
Granitersatz, entstanden im Tropenurwald, Erhärtungsvorgänge und Mineralneubildungen durch Pflanzenverfallsäuren, Freise. R. **82**, 115
Graphit, Herstellung, Eigenschaften und Korngrößebestimmung seiner Suspensionen, Hoffmann. S.-R. **82**, 351; **83**, 99
— kolloider, und seine Rolle in der keramischen Industrie, Szymanowitz u. a. R. **82**, 125
— Korrosionsschutz durch Kolloidgraphit, Pavelka. O. **82**, 215
— physikalische Chemie seiner modernen Aufbereitung und Verwendung, Ryschkewitsch. R. **82**, 375
Grünfutter, seine Konservierung, Kauko und Välkkilä. O. **82**, 207

Haarwurzel, ihr Bau bei Papillenhaaren und Kolbenhaaren, Küntzel u. a. R. **82**, 120
Hafermehl als Antioxydans, Peters u. a. R. **82**, 236
Haftfähigkeit von Teilchen mikroskopischer Größe: Haftfähigkeit von Barytteilchen in Elektrolytlösungen, Buzágh und Szabó. O. **83**, 139. — Haftfähigkeit von Kalziumkarbonat-Teilchen in Elektrolytlösungen, v. Buzágh und Dux. O. **83**, 279
Haftscheibenepithel von Cyclopterus lumpus L., sein Bau und seine Doppelbrechung, Schmidt. R. **83**, 242
Halogensilbersole und photographische Emulsionen unter Einfluß oberflächenaktiver Anionen und Kationen, Lottermoser und Steudel. O. **82**, 319; **83**, 37
Hämolysevermögen der Alkaliseifen, Cavier. R. **83**, 241
Hämolysin, seine Ultrazentrifugierung, Paic u. a. R. **83**, 233
Harn, physikochemisches Studium seiner Eiweißkörper, Florence u. a. R. **83**, 237
Harnkanälchen der Kröte, seine resorptive Permeabilität für einige diffusible saure Farbstoffe, Lison. R. **83**, 240
Harnsäure, ihre Ausscheidung in Liesegang'schen Ringen, Knöll. O. **82**, 76
Harnstoff-Metabolismus, Saito. R. **83**, 336
Harnstoff, sein Einfluß auf die Hydratation von Eiweiß, Heim. R. **82**, 121
Harntubulus. Verhalten der in den Harntubulus der Kröte eingespritzten basischen Farbstoffe, Lison. R. **83**, 240
Harz. Manilaharze. Ursprung, Eigenschaften und Anwendungen, Mantell u. a. R. **82**, 372
— s. a. Kunstharz
Harzartige Abkömmlinge des Vinylalkohols, Curme u. a. R. **82**, 125
Harzbildung der Phenolalkohole, Granger. R. **82**, 372
Harze aus gekrackten Destillaten. Dispergierungs- und Benetzungseigenschaften, Thomas u. a. R. **82**, 126
Harze, Methacrylatharze, du Pont de Nemours. R. **82**, 126
— Terpen-Maleinsäureanhydrid-Harze, Littmann. R. **82**, 126
— Verteilung der Polymeren in Vinylester-Harzen, Douglas u. a. R. **82**, 126
Hausanstrichfarben; ein System für ihre Klassifizierung, Browne. R. **82**, 372
Haut des intakten Frosches, seine völlige Permeabilität für Alkohol, Nicloux. R. **82**, 120
— Die teiweise Durchlässigkeit der isolierten Froschhaut für Alkohol, Fontès. R. **83**, 239
— Untersuchungen über einseitige Permeabilität, Rubinstein u. a. R. **82**, 230
Häute und Felle, ihre Konservierung, Jordan-Lloyd. R. **82**, 124
Hefe, Die Methode, ihr Wachstum durch Änderungen des p_H in der Lösung zu messen, Hartelius. R. **83**, 238
Hefeplasma, aktive Zustände, Hanak. R. **82**, 230
Hemizellulosen und verwandte Kohlehydrate, ihre Ausnutzung, Klein. R. **82**, 118
Heparin, seine Bindung an Eiweiß, Fischer. R. **82**, 117
Herzmuskel. Der Durchtritt von Kochsalzlösungen und Kaliumchlorid durch das Myokard von Helixpomatia, Jullien u. a. R. **83**, 240
Hitzresistenz der Mooszellen, Scheibmair. R. **83**, 243
Hochpolymere, Entwicklung ihrer Chemie. B. **82**, 375
— ihr Molekulargewicht und ihre Viskosität, Staudinger. O. **82**, 129
Holz, äußerste Herabsetzung seines Schwellens und Schrumpfens, seine Behandlung mit synthetischen harzbildenden Stoffen, Stamm u. a. R. **82**, 125
— Kolloidchemische und chemische Unterschiede zwischen Fichtenholz und Fichtenholzschliff, Schwalbe. R. **82**, 235
— sein Kochen mit Alkoholen und anderen organischen Reagenzien, Aronovsky u. a. R. **83**, 112
— stärkste Beschränkung seines Quellens und Schrumpfens. Behandlung mit Rohr- und Invertzucker, Stamm. R. **83**, 245. — Einfluß der Erhitzung in verschiedenen Gasen, Stamm u. a. R. **83**, 339
Holzbau, Holzschutz, Holzverarbeitung. B. **83**, 346
Holzeigenschaften, ihre Vergütung, Egner. B. **82**, 128
Hölzer, ihre Eigenschaften nach der Trocknung, Graf u. a. B. **82**, 378
Holzfaser, gereinigte, ihre Nitrierung, Schur u. a. R. **82**, 371
Holzfasern, sehr feine, als kolloide Elektrolyten, Lottermoser. R. **83**, 104
Hormone, Fermente, Vitamine, Ammon u. a. B. **83**, 118
Hydratation hydrophiler Kolloide, insbesondere der polymeren Kohlenhydrate, Koets und Kruyt. O. **82**, 315
Hydratations- und Dehydratationserscheinungen in der Mitose, Kuwada. R. **82**, 122
Hydratzellulose, ihr Deformationsmechanismus und ihre Feinstruktur: Deformationsmechanismus und Quellungsanisotropie bei Hydratzellulose-

gelen verschiedenen Quellungsgrades, Hermans und de Leeuw. O. 82, 58. — Die Art des mizellaren Aufbaues der Hydratzellulosefasern und die Vorgänge bei ihrer Deformation, Hermans. O. 83, 71

Hydrierung, Sinnat u. a. R. 82, 229

— von Kohle. Ein Vergleich der Hydrierungsprodukte aus Kohle und aus Öl, Pier. R. 82, 229

Hydrierungen, katalytische, durch kolloides Rhodium, Zenghelis u. a. R. 83, 234

Hydrophile Kolloide (Schutzkolloide) zur Herstellung kolloider Präparate anorganischer Stoffe, Hoffmann. S.-R. 83, 221, 324

Hydrothermale Reaktionen: Die Bildung von Magnesiumhydrosilikaten, Jander u. a. R. 83, 234

Insuline ungleichen Reinheitsgrades, ihre Ultrafiltration durch Membranen von abgestufter Porosität, Schmid u. a. R. 83, 239

Ionen, anorganische, ihr mikroanalytischer Nachweis, Kramer. B. 83, 248

Isoelektrische Punkte des Serums, ihre Bewegungen während einer langen Dauer, studiert am Sarkom, Vlès. R. 83, 237

Isolation, elektrische, durch gereinigten Kautschuk, Kemp. R. 82, 371

Isolierstoffe, ihre Durchlässigkeit für Wasser, Taylor u. a. R. 83, 113

— mit erhöhter Wärmeleitfähigkeit, Meißner. R. 83, 339

Kälteresistenz, worauf beruht ihre Erhöhung durch reichliche Kaliernährung? Fuchs. R. 83, 336

Kältetechnik, ihre Aufgaben in der Bewirtschaftung Deutschlands mit Lebensmitteln: Frischhaltung von Fleisch und Fischen, Heiß. B. 82, 377

Kaltleime, Einfluß des Fettgehaltes im Kasein bei dessen Verwendung zu ihrer Herstellung, Sauer und Hagenmüller. O. 83, 210

Kalziumkarbonatteilchen, ihre Haftfähigkeit in Elektrolytlösungen, v. Buzágh und Dux. O. 83, 279

Kanalruß, Zurückspringen beim Aufschlag bei seiner Prüfung, Fielding. R. 82, 369

Kaolin als Füllstoff, Hauser. R. 83, 245

Kapillare Flüssigkeitsbewegungen (Lloyd-Effekt), ihre Dynamik, Ostwald und Erbring. O. 83, 13

Kapillarsysteme: Die Permeabilität kohärenter und kompakter Materie für gasförmige und gelöste Stoffe, Manegold. O. 82, 26. — Manegold und Solf. O. 82, 135. — Manegold. O. 82, 269; 83, 146, 299. — Dynamik des Diffusionshebers, Manegold und Solf. O. 83, 19. — Ortsgebundene Reaktionen im Diffusions- bzw. Strömungsfeld (Modellbetrachtungen), Manegold und Solf. O. 83, 24

Karbo-Silikagele, ihre Herstellung und ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften, Palkin u. a. R. 83, 334

Kasein, Einfluß seines Fettgehaltes bei seiner Verwendung zur Herstellung von Kaltleimen, Sauer und Hagenmüller. O. 83, 210

— sein Verhalten zum Chinhydron, Duczko. R. 83, 335

Katalysatoren für das Gleichgewicht C_2H_4, H_2O, $C_2H_5 \cdot OH$, Paik u. a. R. 83, 332

— für die Oxydation von Azetaldehyd in der Dampfphase, Foster u. a. R. 83, 229

Katalyse und Determinismus, Mittasch. B. 83, 119

Kataphoretische Versuche an den Pollenmutterzellen einiger Pflanzen, Yamaha. R. 82, 122

Kationenelektion der höheren Pflanzen, Collander. R. 82, 369

Kautschuk als chemischer Rohstoff, Nielsen. R. 82, 234

— Bestimmung freien Kohlenstoffs in Kautschukwaren, Oldham u. a. R. 82, 371

— Bleiglätte als Beschleuniger für plastische Chloroprenpolymere, Clapson. R. 83, 112

— Das Goodrich-Flexometer, Lessig. R. 83, 106

— Der T 50-Test in seiner Anwendung auf ZnO-(Kautschuk-)Mischungen, Haslam u. a. R. 83, 106

— Die Chemie der Weichkautschukvulkanisation: Behandlung verdünnter Kautschukzemente mit Chlorschwefel, Garvey. R. 82, 235

— Einfluß von Metalloxyden auf die Eigenschaften von Neopren, Starkweather u. a. R. 82, 371

— enteiweißter, Boggs u. a. R. 83, 112

— gereinigter, für elektrische Isolation, Kemp. R. 82, 371

— Konstitution der Polysulfid-Kautschuke, Martin. R. 82, 124

— Mechanismus seiner Vulkanisation mit Schwefel, Lewis u. a. R. 83, 245

— sein Quellen und Lösen in verschiedenen Lösungsmitteln, Williams. R. 82, 234

— seine Eigenschaften beim Austritt aus Öffnungen. Einfluß der Temperatur und des Abstandes der Mühlenwalzen, Nellen. R. 82, 371

— seine Schnellvulkanisation, Kemp u. a. R. 83, 245

— und Gummi, Apparat zur Messung ihrer Plastizität, Wilga. R. 83, 337

— und kautschukähnliche Mischungen als Vibrationsdämpfer, Yerzley. R. 83, 112

Kautschuklatex, seine Reinigung und Konzentration unter besonderer Berücksichtigung der Dialyse, Stevens u. a. R. 83, 337

— und Latexmischungen, ihre Untersuchung, Fowler. R. 82, 124

Keimlinge, phototrope, ihre optischen Eigenschaften, Brunner. R. 82, 233

Keimtötende Wirkung von Benzylphenolen. Einfluß des Zusatzes von sulfoniertem Öl, Carswell u. a. R. 83, 116

Keram-Industrie, Adreßbuch. B. 82, 239

Keramik, Glas, Email, Sonderheft 70 Jahre Sprechsaal. B. 82, 377

Keramische Industrie, Rolle des kolloiden Graphits, Szymanowitz u. a. R. 82, 125

— Körper, ihr Fließen bei erhöhten Temperaturen, Norton. R. 82, 123

Kern, lebender, seine Struktur im Ruhezustande, Shinke. R. 82, 122

Kern- und Zellteilungen, abnorme, an lebenden Zellen, Shigenaga. R. 82, 122

Kernkolloide, Dehydratation, ein ihre reversible Entmischung bedingender Faktor, Bank. R. 82, 370

— diffus vitalgefärbte, ihre Granulation durch Farbstoffe, Bank u. a. R. 82, 232

— ihre umkehrbare Entmischung nach Vitalfärbung und Plasmolyse, Bank. R. 82, 121

Kieselsäure-Nebel, Franks. R. **83**, 235

Koagulation von As_2S_3-Solen, vergleichende Untersuchungen der Durchlässigkeit und der Teilchenzahlen, Hoffmann und Wannow. O. **83**, 258

Koazervate. Einfluß organischer Nichtelektrolyte auf Oleat- und Phosphatidkoazervate, Bungenberg de Jong u. a. R. **82**, 231; **83**, 230

— empfindlich für Dämpfe organischer Nichtelektrolyte, als Modelle der Geruchssinnreizung, Bungenberg de Jong. R. **82**, 230

Kodak-Versuchslaboratorien, gekürzte wissenschaftliche Veröffentlichungen. B. **82**, 378; **83**, 249

Koerzitivkraft des pulverisierten Magnesits, Gottschalk. R. **82**, 114

Kognak, seine künstliche Alterung durch Silber, Beavens u. a. R. **82**, 373

Kohle, aktive, und ihre Verwendung in der chemischen Industrie, Bailleul u. a. B. **82**, 377

— eine Charakteristik ihrer Plastizität, Atkinson u. a. R. **82**, 368

— ihre Oxydation bei (üblicher) Lagerungstemperatur. Einfluß auf die Karbonisierungseigenschaften, Schmidt u. a. R. **83**, 106

Kohlebrikettierung mit Natriumsilikat, Snell u. a. R. **82**, 374

Kohlehydrate, höhere, Mechanismus ihrer Schutzkolloidwirkung, Pauli und Kitaj. O. **82**, 43

— polymere, ihre Hydratation, Koets und Kruyt. O. **82**, 315

Kohlehydrierung. Ein Vergleich der Hydrierungsprodukte aus Kohle und aus Öl, Sinnat u. a. R. **82**, 229

Kohlenoxydvergiftung, akute, dabei auftretende Veränderungen des kolloidosmotischen Druckes und der Eiweißfraktion des Blutserums, Miura. R. **82**, 118

Kohlenstoff, kolloider, seine p_H-Eigenschaften, Wiegand. R. **82**, 229

— kolloider, unter der Einwirkung von Röntgenstrahlen, Crowther u. a. R. **82**, 364

Kohleverflüssigung, primäre, durch Hydrierung. Chemische Natur und Wirkungsgrad des Dispersionsmittels, Fisher u. a. R. **83**, 105

Kollodiummembranen für die Ultrafiltration, ihr Porendurchmesser, Grabar u. a. R. **82**, 368

Kollodium-Ultrafilter von abgestufter Porosität, ihre mikroskopische Struktur, Grabar u. a. R. **82**, 368

Kolloid-Kolloidreaktionen, ihre allgemeine Chemie: Mechanismus der Schutzkolloidwirkung von höheren Kohlehydraten, Pauli und Kitaj. O. **82**, 43

Kolloidchemie, Astbury u. a. R. **82**, 113

— der Systeme: Seifen-Kresol-Wasser; die Viskosität der Na-Stearatlösungen in Gegenwart von Kresolen, Angelescu und Ciortan. O. **82**, 164

Kolloide, chemische Reaktionen zwischen gleichsinnig geladenen, Tschernitzkaja u. a. R. **83**, 334

— ihre Bildung durch Wasserstoff, Zenghelis u. a. R. **83**, 231

Kolloide, Präparate anorganischer Stoffe, ihre Herstellung mit Hilfe hydrophiler Kolloide (Schutzkolloide), Hoffmann. S.-R. **83**, 221, 324

Kolloidsysteme, Buzágh. B. **83**, 116

Kolophonium, Bestimmung seiner unverseifbaren Bestandteile, Knapp. R. **83**, 114

— Einfluß des Lösungsmittels auf seine Verseifungszahl, Smith. R. **83**, 114

Kontaktkatalyse, technische Adsorptionsstoffe, Krczil. B. **83**, 248

Kohlendioxyd, seine Absorption, Killeffer. R. **83**, 341

Korkersatz Cupren, Fritz. R. **83**, 338

Kornmehle als Antioxydantien für Erzeugnisse der Fischerei: Heilbuttlebertran und Lachsöl, Lowen u. a. R. **82**, 236

Korrosion. Kolloide und kapillaraktive Stoffe als Hemmungsmittel der Korrosion, insbesondere der Säurekorrosion von Metallen, Machu. P. B. **82**, 240

— rotierender Metallscheiben, Urmánczy. R. **83**, 336

— von Legierungen und Metallen durch Schmiermittel. Einfluß der Elektrodenpotentiale, Hovorka u. a. R. **82**, 371

— von Stahl durch Abwässer aus Ölbrunnen, Rogers u. a. R. **82**, 234

Korrosionsschutz durch Kolloidgraphit, Experimentelles, Pavelka. O. **82**, 215

Korrosionsverzögerer, organische, Mann u. a. R. **82**, 123

Kristalle: Einwirkungsgrenzen in Mischkristallen, Tammann. R. **82**, 112

— Gelwasser in Skeletten und Makrokristallen, Balarew. O. **83**, 319

Kristallisationsgeschwindigkeit übersättigter Lösungen, Campbell u. a. R. **82**, 114

Kugelmühle für Kolloidmahlversuche, Andreasen, Berg und Kjaer. O. **82**, 37

Kunstharz-Fliesen, Ellis. R. **83**, 340

Kunstharze, die plastographische Messung polymerhomologer Zustände im Hinblick auf die Verformungstechnik, Speitmann. R. **83**, 338

Kunststoffchemie, neuere, im Lichte der Kolloidforschung, Vogl. P. B. **83**, 252

Kupferoxydaerosole, katalytische Eigenschaften ihrer Sedimente, Bassalow u. a. R. **83**, 334

Lack- und Farbenindustrie, Taschenbuch, Stock. B. **82**, 238

Lacke aus gemischten Zelluloseestern, Fordyce u. a. R. **83**, 112

— aus gemischten Zelluloseestern, ihre Haltbarkeit, Gloor. R. **83**, 246

Lackfilme. Auslegungen der Daten über Verdampfung auf Grundlage des Verhaltens von Lösungsmitteln in Lackfilmen, Bogin u. a. R. **83**, 339

— ihre Feuchtigkeitsdurchlässigkeit, Wray u. a. R. **83**, 113

— ihre Permeabilität. Relativer Einfluß der Struktur und anderer Faktoren, Payne u. a. R. **82**, 228

Lacküberzüge auf Papieren, Bowlby. R. **83**, 338

Lampenschirmpapier, Meier. R. **82**, 371

Latex als Scheidewände für (Akkumulatoren-)Batterien, Greenup u. a. R. **82**, 234
— Ultraviolettmikroskopie von Hevealatex, Lucas. R. **83**, 338
— Zusammensetzung und Struktur von Hevealatex, Kemp. R. **83**, 338
Latexmischungen, physikalisches Testverfahren, Wohler. R. **82**, 124
Lebensmittel. Aufgaben der Kältetechnik, Heiß. B. **82**, 377
Leber. Die Veränderungen der glomerulären Filtration und tubulären Rückresorption der Niere bei Leberkrankheiten sowie experimentellen Leberschädigungen, Hiratsuka. R. **82**, 119
— ihr Verhalten bei progressiver Sauerstoffverdünnung, Miura. R. **82**, 119
Lederfärberei, neue Wege und Verfahren, Otto. P. B. **83**, 120
Leim. Einfluß des Fettgehaltes im Kasein bei dessen Verwendung zur Herstellung von Kaltleimen, Sauer und Hagenmüller. O. **83**, 210
Leinöl, Geschwindigkeit seiner Trocknung mit Trockenzusätzen, Currier u. a. R. **82**, 372
— seine Trocknung. Eine Studie mit Elektroneninterferenz, Clewell. R. **82**, 372
— und Leinölmischungen als Schutzmittel für Natursteine, Zahn u. a. R. **83**, 339
Lezithin unter der hydrotropen Wirkung der Seifen und der gallensauren Salze, Valette. R. **83**, 241
Licht, seine Absorption und Zerstreuung in hydrophoben Kolloiden: Experimentelle Prüfung der Mie'schen Theorie, Gribnau. O. **82**, 15. — Untersuchung des seitlich zerstreuten Lichtes. Gribnau. O. **82**, 158
Lichtdruck und Photophorese in kolloiden Lösungen, Gribnau u. a. R. **82**, 363
Lichtfeld und Blattfarbstoffe, Seybold u. a. R. **82**, 370
Lichtfelder, natürliche, ihre Bedeutung für die spezifische photochemische Wirkung bestimmter Strahlen, Montfort. R. **82**, 370
Lichtquelle, neue, für die Ultramikroskopie: die Hg-Höchstdrucklampe, Hoffmann. O. **83**, 9
Liesegang'sche Ringe aus Harnsäure, Knöll. O. **82**, 76
— — in Abwesenheit eines Gels, Sen. R. **82**, 114
— — in nicht gelartigen Medien, Gore. O. **82**, 79, 203
— — s. a. Periodische Niederschläge
Liesegang'sches Phänomen, sein Mechanismus, Baughan. R. **83**, 230
— — unter Einwirkung des Lichtes, Taboury u. a. R. **83**, 231
Lipoide der einzelnen Proteinfraktionen aus Serum verschiedener Herkunft, Janicki u. a. R. **82**, 120
Lloyd-Effekt, Ostwald und Erbring. O. **83**, 13
Lösungsmittelbindung durch Immobilisierung, Eirich u. a. R. **82**, 114
Luft—Dampfgemische konstanter Zusammensetzung, ein neues Verfahren zu ihrer Gewinnung, Markow u. a. R. **83**, 334
Luftballonhüllen, ihre Imprägnierung mit Polysulfidharzen, Sager. R. **83**, 244

Magen, Bedeutung seiner Belegzellen im Sekretionsprozeß, Ostrouch. R. **83**, 241
Magnesit, pulverisierter, seine Koerzitivkraft, Gottschalk. R. **82**, 114
Magnesiumhydrosilikate, ihre Bildung, Jander u. a. R. **83**, 234
Mahlversuche zu kolloider Feinheit mit einer Kugelmühle, Andreasen, Berg und Kjaer. O. **82**, 37
Manilaharze. Ursprung, Eigenschaften und Anwendungen, Mantell. R. **82**, 372
Meeresalgen, kryoskopisch ermittelte osmotische Werte, Mosebach. R. **82**, 119
Meerestang als Rohstoffquelle, Lunde. R. **82**, 235
Meerwasser, seine Chemie. Die in Spuren vorkommenden Elemente, Wattenberg. R. **83**, 235
Membranen, der photoelektrische Effekt in ihnen, Brauner u. a. R. **82**, 116
— natürliche und künstliche, ihre Eigenschaften und Funktionen, Hoffmann. S.-R. **82**, 99
— Porendurchmesser der zur Ultrafiltration gebrauchten Kollodiummembranen, Grabar u. a. R. **82**, 368
Membranfilter, ihre größere Leistung durch poröse Filterplatten, Sartorius. O. **82**, 303
Metalle, ihre Passivität, Miley u. a. R. **82**, 112
— Korngröße, Oknow. R. **83**, 111
— niedergeschlagene, und ihre Legierungen, ihre Untersuchung mit Elektronenstrahlen, Natta. R. **82**, 363
Metallhydroxydgele, osmotische Theorie ihrer Alterung, Krause und Borzeszkowski. O. **82**, 312
Metallphthalate, ihre Anwendungen, Gardner. R. **82**, 234
Metallschichten, sehr dünne, ihre optischen Eigenschaften, Rouard. R. **82**, 363
— Strukturänderung bei ihrem Wachstum, Quarrell. R. **83**, 104
Metallsulfide, neue Methode zu ihrer Ausfällung durch H_2S. R. **83**, 106
Metallurgie, Anwendung der Schall- und Ultraschallschwingungen, Gottschalk u. a. R. **83**, 105
Methämoglobin, Reversibilität seiner Denaturierung und Gerinnung, Roche u. a. R. **83**, 241
— Reversibilität seiner Denaturierung und Koagulation, Roche u. a. R. **83**, 231
Mie'sche Theorie, ihre experimentelle Prüfung, Gribnau. O. **82**, 15
Mikroanalytische Nachweise anorganischer Ionen. Ausführung und Reaktionsbilder, Kramer. B. **83**, 248
Mikrochemischer Nachweis zwei- und dreiwertiger Phenole mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Kisser u. a. R. **83**, 234
Mikrostrahlstich, ultravioletter, ein neues Mittel zum Studium kolloider Vorgänge in der lebenden Zelle, Tchakhotine. R. **83**, 234
Milch. Ein automatisches Verfahren zur Fabrikation von Trockenmilchpulver, Lonergan. R. **83**, 246
— flüssige, unter Einfluß der Reaktion ultravioletter Strahlung. Filmcharakteristika, Beck u. a. R. **83**, 115
Milz, Zusammensetzung ihres Depotserums, Goreczky u. a. R. **83**, 110
Mineralien, mit Wasser fein gemahlen, ihre Plastizität, Wilson. R. **82**, 114
Mitogenetisches Problem, sein gegenwärtiger Stand, Salkind. R. **82**, 231

Mitose, Bedeutung der Hydratation und Dehydratation, Kuwada. R. **82**, 122
Mitotitische Figur, ihr Verhalten unter der Wirkung des Gleichstroms, Kamiya. R. **83**, 238
Mizellare Struktur in ihrer Beziehung zur Zellulose, McBain u. a. R. **83**, 106
Molekulardestillation. Apparate und Methoden, Hickman. R. **82**, 369
Molekulargewicht und Viskosität von Hochpolymeren, Staudinger. O. **82**, 129
Moleküle, lange, ihr Zuschneiden, Ellis. R. **82**, 113
Motortreibmittel, Walter. B. **82**, 238
Muskelfasern, in Starre versetzte, Einfluß der Dehnung auf ihr Bild im polarisierten Lichte, Schmidt. R. **83**, 242
Muskelproteine, native und denaturierte, Smith. R. **83**, 115

Nährstoffaufnahme der Pflanzen in Hinsicht des Donnanschen Membran-Gleichgewichts, Stollenwerk. R. **83**, 238
— durch die Pflanzen unter Anwendung der Diffusionsgesetze, d'Ans. R. **83**, 238
Natriummetaphosphat, sein hygienischer Wert beim Geschirrspülen, Hall u. a. R. **82**, 374; **83**, 341
Natriumstearatlösungen, ihre Viskosität in Gegenwart von Kresolen, Angelescu und Ciortan. O. **82**, 164
Nekrose, progressive, in der Pflanzenepidermis verursacht durch α-Strahlen, Herčík. R. **83**, 110
Neopren. Einfluß von Metalloxyden auf seine Eigenschaften, Starkweather u. a. R. **82**, 371
Neoprene, ihre Widerstandsfähigkeit gegen Wasser, Starkweather. R. **83**, 337
Netzmittel, synthetische, aliphatische, Wilkes u. a. R. **83**, 340
Neutronen, ihre Einwirkung auf das Wachstum von Gewebekulturen, Fischer. R. **82**, 122
Niere, die Veränderungen ihrer glomerulären Filtration und tubulären Rückresorption bei Leberkrankheiten sowie bei experimentellen Leberschädigungen, Hiratsuka. R. **82**, 119
Nierensteine, ihre Balneotherapie, Zörkendorfer. R. **83**, 238
Nitro- und Azetylzellulosen, dielektrische Untersuchung ihrer Azetonlösungen, Lee und Sakurada. O. **82**, 194

Oberflächenaktive Anionen und Kationen, ihr Einfluß auf Halogensilbersole und photographische Emulsionen, Lottermoser und Steudel. O. **82**, 319; **83**, 37
Oberflächenleitfähigkeit, ihre Bestimmung aus Messungen an Suspensionen kugelförmiger Teilchen, Fricke u. a. R. **82**, 111
Öl. Geschwindigkeit der Leinöltrocknung mit Trokkenzusätzen, Currier u. a. R. **82**, 372
— seine Oxydation, eine Reaktion, die scheinbar durch ihre Produkte verzögert wird, Dornte u. a. R. **83**, 113
— seine quantitative Bestimmung in Fischfleisch, Stansby u. a. R. **82**, 373
— von Fischen, Work u. a. R. **82**, 125
Öle. Das Quellen von Filmen aus trocknenden Ölen in Wasser, Rinse u. a. R. **83**, 339
— Metallseifen zum Eindicken von Mineralölen, Boner. R. **82**, 372
— pflanzliche, als Schaumverhütungsmittel, —Um—. R. **82**, 237
— tierische und pflanzliche. Charakteristika der Viskosität nach der Temperatur, Rescorla u. a. R. **83**, 113
— und Fette, ihr Verderben. Die Kreisreaktion und ihre Träger, Neu. R. **82**, 373
— und gechlorte Diphenyle, Einfluß des Druckes auf ihre Viskosität, Dow u. a. R. **82**, 372
Oleat- und Phosphatidkoazervate, beeinflußt durch organische Nichtelektrolyte, Bungenberg de Jong u. a. R. **82**, 231; **83**, 230
Olefine in Reaktion mit SO_2, Snow u. a. R. **83**, 332
Ölfilme zur Beruhigung von Wasserwellen, Sameshima u. a. R. **82**, 113
Ölharz der „slash pine", Hall. R. **83**, 246
Oligodynamie in Theorie und Praxis, Hosenfeld. R. **83**, 338
Oligodynamische Wirkung des Silbers, Fromherz u. a. R. **82**, 371
Öltropfen unter dem Einfluß von Strahlen, Stenstrom u. a. R. **82**, 363
Ortsgebundene Reaktionen im Diffusions- bzw. Strömungsfeld (Modellbetrachtungen), Manegold und Solf. O. **83**, 24
Osmose, anomale, im Pflanzenkörper, ihr Auftreten, Schulte. R. **82**, 370
— und Permeabilität, beeinflußt durch Gerbstoffe, Hauser. R. **82**, 116
Osmotische Arbeitsleistung und Zustandsgrößen der Pflanzenzelle, schematisch dargestellt, Sakamura. R. **82**, 121
— Werte bei Meeresalgen, kryoskopisch ermittelt, Mosebach. R. **82**, 119
Osmotischer Druck, seine Verhältnisse zwischen Zellen und Serum im strömenden Blut, Eisenman u. a. R. **82**, 120
— — und Vitalfärbung, Großfeld. R. **83**, 111
Ovalbumin, sein Brechungsindex, Romanoff u. a. R. **82**, 233
Oxalatplasma unter Einwirkung von Chloroform, Scheuring. R. **83**, 106
Oxydation, photochemische, organischer Stoffe durch H_2O_2 im sauren Medium mit anorganischen Solen als Photosensibilisatoren, Banerjee. R. **83**, 105.
— von Metallen: Der Oxydfilm auf Aluminium, Preston u. a. R. **82**, 113
Oxyde, katalytisch wirksame, ihre Darstellung durch Sedimentation ihrer Aerosole. Katalytische Eigenschaften der Sedimente von Kupferoxydaerosolen, Bessalow u. a. R. **83**, 334
Oxydhydrate und Oxyde, amorphe und kristallisierte, Krause und Borzeszkowski. O. **82**, 312

Papier als Unterlage für analytische Reaktionen: Verbesserung der Technik von Tüpfelproben, Clarke u. a. R. **82**, 368
— das Eindringen von Öl. R. **83**, 338
— die Sorption von Wasserdampf durch Papierrohstoffe. Einfluß der physikalischen und chemischen Behandlung, Seborg u. a. R. **83**, 112

Papier, Füllstoffverteilung in beschwerten Papieren, Schütz. R. **83**, 245
— für Lampenschirme, Meier. R. **82**, 371
— Kolloidchemische Betrachtungen über Kaolin als Füllstoff, Hauser. R. **83**, 245
— Lacküberzüge auf Papieren, Bowlby. R. **83**, 338
— neues, für den Zeitungsdruck. R. **83**, 245
Passivität von Metallen, Miley u. a. R. **82**, 112
Patentrecht, österreichisches, Skaupy. P. B. **83**, 250
Petroleum und Mineralöl, bestrahltes, ihre bakteriziden und photochemischen Eigenschaften, Stevens. R. **82**, 120
Periodische Niederschläge beim Verdampfen von Lösungen, Jermolenko u. a. R. **83**, 333
Permeabilität, einseitige, Rubinstein u. a. R. **82**, 230
— kohärenter und kompakter Materie für gasförmige und gelöste Stoffe, Manegold. O. **82**, 26. — Manegold und Solf. O. **82**, 135. — Manegold. O. **82**, 269; **83**, 146, 299
— und Osmose, beeinflußt durch Gerbstoffe, Hauser. R. **82**, 116
— völlige, aller Gewebe, einschließlich der Haut des intakten Frosches für Alkohol, Nicloux. R. **82**, 120
— von Lackfilmen. Relativer Einfluß der Struktur und anderer Faktoren, Payne u. a. R. **82**, 228
Permeabilitätsbestimmung tierischer Gewebezellen in vitro, Großfeld. R. **83**, 111
Permeabilitätsstudien, vergleichende, an pflanzlichen Protoplasten, Marklund. R. **82**, 369
Permeabilitäts-Unterschiede in verschiedenen Geweben einer Pflanze und ihre vermutlichen chemischen Ursachen, Höfler. R. **82**, 369
Permeabilitäts-Untersuchungen an der Grünalge Chaetomorpha aerea, Hoffmann. R. **82**, 369
Pflanzen, das Donnansche Membrangleichgewicht bei ihrer Nährstoffaufnahme, Stollenwerk. R. **83**, 238
— Diffusionsversuche und Anwendung der Diffusionsgesetze auf die Aufnahme der Nährstoffe durch Pflanzen, d'Ans. R. **83**, 238
— eine durch α-Strahlung verursachte progressive Nekrose in ihrer Epidermis, Herčik. R. **83**, 110
— höhere, ihre Kationenelektion, Collander. R. **82**, 369
Pflanzenanatomie, protoplasmatische, Reuter. R. **83**, 110
Pflanzenvirus, seine Ultrazentrifugierung, Gratia u. a. R. **83**, 233
Pflanzenzelle, eine schematische Darstellung ihrer osmotischen Arbeitsleistung und Zustandsgrößen, Sakamura. R. **82**, 121
— ihre Pathologie: Pathologie der Plastiden, Küster. B. **82**, 128
Pharmazeutische Chemie, Einführung in die organisch präparative, Winterfeld. B. **82**, 237
— Industrie und Kolloidchemie: Überblick über die kolloidchemisch bedeutungsvollen pharmazeutischen Patente aus den Jahren 1934 und 1935, Neuschul. P. B. **83**, 343
Phenole, ihre Kondensation mit Formaldehyd: Verharzung von Phenolalkoholen, Granger. R. **82**, 372
Phenole, zwei- und dreiwertige, ihr mikrochemischer Nachweis mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Kisser u. a. R. **83**, 234
Philips-Miller-Verfahren, der Aufnahmestreifen, Dippel. R. **82**, 123
Philosophie, chemische, Dumas. B. **83**, 376
Photochemische Oxydation organischer Stoffe durch Wasserstoffsuperoxyd im sauren Medium mit anorganischen Solen als Photosensibilisatoren, Banerjee. R. **38**, 105
— Wirkung, spezifische, bestimmter Strahlen, Montfort. R. **82**, 370
Photogelatine als Schutzkolloid, Holch. R. **83**, 337
Photographie. Abridged scientific publications from the Kodak Research Laboratories. B. **82**, 378
— Anomale Adsorption bei photographischen Vorgängen, Lüppo-Cramer. O. **83**, 83, 322
— Beurteilung und Eigenschaften der Verstärkerfolien, Hartmann. R. **82**, 371
— Das Reduktionspotential der Entwickler und die Rolle des Sulfits, Evans u. a. R. **83**, 112
— Der Aufnahmestreifen des Philips-Miller-Verfahrens, Dippel. R. **82**, 123
— Fortschritte, Stenger. B. **82**, 239
— Mechanismus der optischen Sensibilisierung von Silberhalogeniden durch Farbstoffe, Sheppard u. a. R. **83**, 337
— Mikrokinematographische Untersuchungen über die direkte Schwärzung und Entwicklung von Bromsilberkristallen, Frieser. R. **83**, 337
Photographische Abteilung Agfa, Veröffentlichungen ihres wissenschaftlichen Zentrallaboratoriums. B. **82**, 239
— Emulsionen und Halogensilbersole unter Einfluß oberflächenaktiver Anionen und Kationen, Lottermoser und Steudel. O. **82**, 319; **83**, 37
— Platten, behandelt mit wässerigen oder alkoholischen Natriumsalizylatlösungen, Herman u. a. R. **83**, 244
— — sensibilisiert durch Salizylat, Tien Kiu. R. **83**, 244
Photographisches Bild, latentes, seine Topographie, Kempf. R. **83**, 244
Phthalate von Metallen, ihre Anwendungen, Gardner. R. **82**, 234
Physik, ihre Methode, Dingler. B. **83**, 249
— ihre Renaissance, Darrow. B. **82**, 127
Physikalisch-Technische Reichsanstalt: 50 Jahre Forschung und Prüfung, Stark. B. **83**, 249
Physikalisches Praktikum, Westphal. B. **83**, 120
Piezoelektrizität des Quarzes, Scheibe. B. **83**, 340
Plasmaproteine, ihr Adsorptionsvermögen, Ehrström. R. **82**, 233
Plastiden, ihre Pathologie, Küster. B. **82**, 128
— ihre Vitalfärbung mit Rhodaminen, Strugger. R. **82**, 232
— optische Beobachtungen, Savelli. R. **82**, 231
Plastidenfärbung mit Säurefuchsin und Toluidinblau in fixierten pflanzlichen Zellen, ihre p_H-Abhängigkeit, Drawert. R. **82**, 232
Plastidenstudien, Weber. R. **82**, 230
Plastische Massen für Mehrschichten-Sicherheitsglas, Wilson. R. **83**, 244
— — mit Zusätzen von Pigmenten, Lack- und anderen Farben, Clewell. R. **83**, 339
— — Rohstoffe für ihre Industrie, Esselen u. a. R. **83**, 339

Plastische Stoffe, ihre Strömung, Philippoff. O. 83, 163
— — Methoden zu ihrer Prüfung, Kline u. a. R. 82, 115
Plastizität fein gemahlener Mineralien mit Wasser, Wilson. R. 82, 114
Plastizitätsmessungen, genaue, bei hohen Temperaturen, Apparat dafür, Griffin u. a. R. 82, 368
Polarisationsoptische Arbeiten, neuere, auf dem Gebiete der Biologie, Schmidt. R. 83, 243
Polydispersität und Polymolekularität, Ostwald. O. 82, 226
Polyester, ungesättigte, ihre durch Sauerstoff induzierte Gelierung, Vincent. R. 83, 340
Polypeptide, ihre Adsorption an die Eiweißkörper. Das Verhalten einer Peptonlösung, Loiseleur. R. 83, 242
Polystyrolfäden, Erbring. O. 82, 132
Polysulfidharze, organische, ihre Durchlässigkeit für Wasserstoff, Sager. R. 83, 244
Potential, elektrokinetisches, Kanamaru, Takada und Aikawa. O. 83, 288, 294
Potentiale an Phasengrenzflächen in Flotationsprozessen, Kamieński u. a. R. 83, 332
Praktikum, physikalisches, Westphal. B. 83, 120
Propan, flüssiges, Verwendung im Beseitigen von Wachs und Asphalt sowie in der Raffination schwerer Öle, Wilson u. a. R. 82, 126
Proteinasen, ihre Sekretion bei den gelatineverflüssigenden Bakterien, Virtanen u. a. R. 82, 120
Proteine, diejenigen ihrer chemischen Gruppen, die Affinitäten zu Polysacchariden besitzen: Rolle des Tyrosins. — Seidenfibroin und Seidenpepton, v. Przyłęcki u. a. R. 82, 118
— s. a. Muskelproteine
Proteinkörper, ihre Gelierung, Kopaczewski. R. 83, 110
Proteinkristalle, ihre Dichte, und die Hydratation der Proteine, Adair u. a. R. 82, 115
Protoplasma. Die „Pseudorhizoide" der Fucuseier, Fritz. R. 82, 230
— experimentelle Untersuchungen über seine Nicht-Newton'sche Natur, Pfeiffer. R. 83, 238
— seine Wasserpermeabilität, Kaho. R. 82, 122
— Wirkung der Radiumemanation auf sein Leuchten, Řeřábek u. a. R. 82, 231
— Zellorganellen und Zellwand, ihre Doppelbrechung, Ullrich. R. 83, 237
Protoplasmamembran, Modelle dafür, Bungenberg de Jong u. a. R. 82, 231
Protoplasmatische Strömung, beeinflußt durch Auxine, Thimann u. a. R. 82, 233
Protoplasten, ein Beispiel ihrer adenoiden Tätigkeit: Die Aufnahme von Sulfosäurefarbstoffen seitens pflanzlicher Zellen, Collander u. a. R. 83, 237
— pflanzliche, vergleichende Studien ihrer Permeabilität, Marklund. R. 82, 369; 83, 236
Pseudoglobuline des Pferdeserums, ihr Löslichkeitsoptimum und isoionischer Punkt, Pérez u. a. R. 83, 242
Pseudorhizoide der Fucuseier, Fritz. R. 82, 230

Quantenchemie, Einführung, Hellmann. B. 82, 126
Quarz, seine Piezoelektrizität, Scheibe. B. 83, 340
Quarze, gesteinsbildende, Ursache ihrer Blaufärbung, Postelmann. R. 82, 115
Quecksilber-Höchstdrucklampe, eine neue Lichtquelle für die Ultramikroskopie, Hoffmann. O. 83, 9
Quecksilber- und Schwefelsole in Reaktion, Tschernitzkaja u. a. R. 83, 334

Rasierklingen, Erhöhung ihrer Lebensdauer, Fash. R. 82, 234
Reichsbodenschätzung, Jacob. R. 83, 336
Rhodium, kolloides, zu katalytischen Hydrierungen, Zenghelis u. a. R. 83, 234
Riesengebirge, Strukturböden, Dücker. R. 82, 116
Rohstoff Meerestang, Lunde. R. 82, 235
Rohstoffe für die Industrie der plastischen Massen, Esselen u. a. R. 83, 339
Rohstoffversorgung, nationale, in Hinblick auf die Bedeutung moderner Filtermedien, Rudolph. R. 83, 116
Röntgenstrahlen-Abenteuer unter den Eiweißkörpern, Astbury. O. 83, 130
Röntgenstrahlen. Bestrahlung von Chlorella vulgaris, Pietschmann. R. 83, 239
— ihre Wirkung auf kolloiden Kohlenstoff, Crowther u. a. R. 82, 364
Röntgenstrahlen-Studien an elektroniedergeschlagenem Chrom und Gold, Basu u. a. R. 82, 113
Ruß. Zurückspringen beim Aufschlag bei der Prüfung von Kanalruß, Fielding. R. 82, 369

Sammlerkennziffer, Möglichkeit ihrer Bildung, Valentiner. O. 83, 1
Sandpapier wächst heran, Killeffer. R. 82, 371
Saponine, ihr Hämolysevermögen und ihre Wirkung auf die Viskosität des Blutserums in vitro, Marceron u. a. R. 83, 239
Sarkom und die Bewegungen der isoelektrischen Punkte des Serums, Viès. R. 83, 237
Sauerstoffarme, -reiche und kohlensäurereiche Luft, ihr Einfluß auf die zirkulierende Blutmenge beim Einatmen, Miura. R. 82, 119
Sauerstoffverdünnung, progressive, dabei auftretende Veränderungen des kolloidosmotischen Druckes des Blutserums, zugleich das Verhalten der Leber hierbei, Miura. R. 82, 119
Säugetier, Vitalfärbungen an seinen Eiern, Arnold. R. 83, 243
Schall- und Ultraschallschwingungen, ihre Anwendung in der Metallurgie, Gottschalk u. a. R. 83, 105
Schallwellen, ultraakustische, ihr Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften des Blutes sowie der Blutkatalase, Sibuya. R. 82, 119
Schaumschwimmaufbereitung: Adhäsionsenergiebestimmungen und eine Betrachtung über die Möglichkeit der Bildung einer Sammlerkennziffer, Valentiner. O. 83, 1
Schaumverhütung durch pflanzliche Öle, —Um—. R. 82, 237
Schellack und andere Lacke als Ausgangsstoff zur Herstellung gleichförmiger Testfilme, Bruins. R. 83, 114. — Scheuring. R. 83, 107

Schleifmittel. Die Suche nach harten Stoffen, Tone. R. **83**, 337

Schmierfähigkeit von Fetten auf Kalkbasis, Rhodes u. a. R. **83**, 246

Schmiermittel, Chlorverbindungen als Zusätze. Chemische Konstitution und Filmdicke, wie sie in der Timken-Maschine bestimmt werden, Lincoln u. a. R. **83**, 113

Schmieröl. Die Forschungsaufgaben auf dem Gebiete der Beziehungen zwischen Schmierölеigenschaften und chemischer Konstitution, Zorn. R. **83**, 114

Schmierölfraktionen, ihr Vergleich mit synthetischen Kohlenwasserstoffen. Physikalische Eigenschaften und chemische Konstitution, Mair u. a. R. **83**, 113

Schuhe, übelriechende, Jordan-Lloyd. R. **82**, 124

Schutzkolloid Photogelatine, Holch. R. **83**, 337

Schutzkolloide zur Herstellung kolloider Präparate anorganischer Stoffe, Hoffmann. S.-R. **83**, 221, 324

Schutzkolloidwirkung höherer Kohlehydrate, ihr Mechanismus, Pauli und Kitaj. O. **82**, 43

Schwefel, seine Oxydation in Arizonaböden und Einfluß auf die Bodeneigenschaften, Mc George u. a. R. **83**, 234

Schwefeldioxyd, seine Reaktion mit Olefinen, Snow u. a. R. **83**, 332

Schwefelsäure-Kontaktprozeß, Abhängigkeit der Leistung des Vanadin-Katalysators von gasförmigen Verunreinigungen und Aktivatoren, Siegert. R. **82**, 112

Schwefelsäure-Kontaktprozeß, seine neuere Entwicklung, Kröger. R. **83**, 106

Sedimente, organische, ihr Gehalt an Vanadin, Bader. R. **82**, 115

Seidenfibroin und Seidenpepton, Rafalowska u. a. R. **82**, 118

Seife, Einfluß von Salzen auf ihre Reinigungswirkung, Rhodes u. a. R. **82**, 372

— Metallseifen zum Eindicken von Mineralölen, Boner. R. **82**, 372

Seifen. Das Hämolysevermögen der Alkaliseifen: Einfluß der Natur der Fettsäure, Cavier. R. **83**, 241

— und gallensaure Salze, ihr Einfluß auf Lezithin, Valetta. R. **83**, 241

Seifen—Kresol—Wasser, Kolloidchemie dieser Systeme: Viskosität der Na-Stearatlösungen in Gegenwart von Kresolen, Angelescu und Ciortan. O. **82**, 164. — Viskosität der Lösungen von Seifengemischen in Gegenwart von Kresolen, Angelescu und Ciortan. O. **82**, 304

Seifengemische, ihre Viskosität in Gegenwart von Kresolen, Angelescu und Ciortan. O. **82**, 304

Sekretion der Proteinasen bei den gelatineverflüssigenden Bakterien, Virtanen u. a. R. **82**, 120

Seren, hämolytische, ihre Ultrazentrifugierung, Gratia u. a. R. **83**, 233

— pathologische, Messungen ihres isoelektrischen Punktes, ausgeführt im Institut für Biologische Physik (Straßburg) von 1929—1936, Vlès. R. **83**, 237

Serum. Das Absorptionsspektrum opsonisierter und nichtopsonisierter Quarzoberflächen, Ledoux. R. **83**, 240

— Die Chlornatriumbindung an die Eiweißbestandteile des Serums, beurteilt mittels Interferenzrefraktometrie, und ihre Beziehungen zum Eiweißquotienten, Fiessinger u. a. R. **83**, 239

— menschliches, Lokalisierung seines natürlichen Anti-Hammel-Hämolysins im viskösen Eiweißkörper, Charpentier u. a. R. **83**, 240

— quantitativ von seinen Eiweißkörpern bei der Ausfällung durch Trichloressigsäure und Ultrafiltration zurückgehaltene Substanzen. Cholesterin und Bilirubin. Dulière u. a. R. **83**, 240

— Quantitatives Studium der Bindung der Trichloressigsäure an die Eiweißkörper des menschlichen Serums, Dulière u. a. R. **83**, 240

— Ultrazentrifugierung einiger bakteriziden Bestandteile des normalen Kaninchenserums, Gratia u. a. R. **83**, 234

— unter der Einwirkung von Chloroform, Scheuring. R. **83**, 107

— verschiedener Herkunft, Lipoide seiner einzelnen Proteinfraktionen, Janicki u. a. R. **82**, 120

Serumeiweißkörper, pathologische, ihre physikochemische Charakterisierung, Eirich u. a. R. **83**, 108

Siebröhrenforschung seit 100 Jahren, Huber. R. **82**, 370

Silber bei der künstlichen Alterung von Kognak, Beavens u. a. R. **82**, 373

— seine oligodynamische Wirkung, Fromherz u. a. R. **82**, 371

— und Gold, kolloides, neue Methode zu ihrer Herstellung mittels kontinuierlich brennender Hochfrequenzentladung, Fraser u. a. R. **82**, 114

Silberbromidsole, Einfluß von Gelatine auf ihre Stabilität, Amelina. R. **83**, 333

Silberelektroden, ihre Eigenschaften und Anwendung zur Bestimmung der Cl^--Ionen in biologischen Systemen, Tremblay. R. **83**, 237

Silberhalogenid- und Arsentrisulfid-, Antimontrisulfisdole in Reaktion, Tschernitzkaja u. a. R. **83**, 334

Silberhalogenide, Mechanismus ihrer optischen Sensibilisierung durch Farbstoffe, Sheppard u. a. R. **83**, 337

Silberhalogenidsole, ihre Stabilität, Basiński u. a. R. **83**, 333

Silikate, ihre pneumatolytische und hydrothermale Änderung und Synthese, Morey u. a. R. **82**, 367

Silikose, die Frage nach den bei ihrer Entstehung wirksamen mineralischen Stoffe, Goßner. R. **83**, 236

— ihre Entstehung vom Standpunkt des Mineralogen, Udluft. R. **83**, 236

Sole, hochgereinigte lyophile, vergleichende elektrochemische Untersuchungen: Dextrin und lösliche Stärke, Pauli und Szper. O. **82**, 335

Sojabohnen-Eiweißstoffe, ihre Eignung für das Schneeschlagen, Monaghan-Watts. R. **82**, 373

Spiegel. Zusammenfassender Bericht über die Fortschritte der Glasverspiegelung ab 1930, Wagner. P. B. **82**, 378

Spinnbarkeit von Flüssigkeiten: Polystyrolfäden, Erbring. O. **82**, 132
Sprechsaal für Keramik, Glas, Email, Sonderheft 70 Jahre. B. **82**, 377
Stähle, fest gegen Zundern und Korrosion, Fenwick u. a. R. **83**, 111
Stahlkorrosion durch Abwässer aus Ölbrunnen, Rogers u. a. R. **82**, 234
Stärke, einige kolloidchemische Betrachtungen, Alexander. R. **82**, 235
— ihre Verkleisterung, Dedek u. a. R. **82**, 125
— lösliche, und Dextrin, vergleichende elektrochemische Untersuchungen, Pauli und Szper. O. **82**, 335
Stärkegewinnung aus der Wasserkastanie, Shafee u. a. R. **83**, 338
Stärkekorn, seine Struktur, Badenhuizen. R. **82**, 230
Stärkekörner, ihre sog. Blöckchenstruktur, Badenhuizen. R. **83**, 105
Staub. Feststellung der Flugfähigkeit von Gesteinsstäuben, Hanel. R. **82**, 367
Staubwolken aus Aluminiumstaub, ihre Explosionen, Mason u. a. R. **82**, 229
Steine. Leinöl und Leinölmischungen als Schutzmittel für Natursteine, Zahn u. a. R. **83**, 339
Stiasny-Festschrift 1937. B. **82**, 239
Stickoxydul, Stickoxyd und Methan, ihre Bestimmung mit Palladium, Platin und Rhodium, Biesalski u. a. R. **82**, 362
Stoffwechsel, intraplasmatischer, in den Darmzellen von Ascaris lumbricoides, Hirsch u. a. R. **82**, 370
Strahlen, ihr Einfluß auf Öltropfen, Stenstrom u. a. R. **82**, 363
Strahlung, mitogenetische, ihre Unentbehrlichkeit für die Zellteilung, Salkind. R. **83**, 111
Straßenbau. Neuere Technik und Entwicklung des Teerstraßenbaues, Oberbach. R. **83**, 339
Straßenbaustoffe, bituminöse, Herrmann. B. **83**, 248
Streckungswachstum des Hypokotyls von Helianthus annuus, Einfluß des Hetero-Auxins, Ruge. R. **82**, 232
Strömung von Stoffen mit Fließfestigkeit (Theorie der Strukturviskosität). Philippoff. O. **83**, 163
Strömungspotentiale am Platin, Kruyt u. a. R. **82**, 114
Strukturböden im Riesengebirge, Dücker. R. **82**, 116
Strukturen, letzte, lebenden Materials, ihre X-Strahlen-Analyse, Clark. R. **82**, 232
Strukturviskosität, ihre Theorie: Strömung von Stoffen mit Fließfestigkeit, Philippoff. O. **83**, 163
Suspensionen, konzentrierte, ihre Konsistenz, Traxler. R. **82**, 114
— mineralische, ihre Herstellung, Korngrößenbestimmung und ihre Eigenschaften mit besonderer Berücksichtigung des Graphits, Hoffmann. S.-R. **82**, 351; **83**, 99

Tabakmosaikkrankheitsvirus, mit Bakteriophagen gemischt, ihre Ultrazentrifugierung und Kristallisation, Gratia u. a. R. **83**, 233
Technik. Verzeichnis von Schrifttum-Auskunftsstellen der Technik und verwandter Gebiete. B. **82**, 238
Technologie, chemische, Lehrbuch, Ost. B. **83**, 120
Teilchen, kolloide, Einfluß der Größe auf ihre optische Anisotropie, Heller. R. **83**, 231
— — nichtkugelige, Einfluß einer Orientierung auf ihre Aggregationsgeschwindigkeit, Heller u. a. R. **83**, 232
— mikroskopischer Größe, ihre Haftfähigkeit, v. Buzágh und Szabó. O. **83**, 139. — v. Buzágh und Dux. O. **83**, 279
Teilchenzahlen und Durchlässigkeit bei der Koagulation von As_2S_3-Solen, Hoffmann und Wannow. O. **83**, 258
Testfilme, gleichförmige, ihre Herstellung aus Schellack und anderen Lacken, Bruins. R. **83**, 115
Textilveredelung, ihre kolloidchemischen Grundlagen, Valkó. B. **83**, 340
Thixotrope Sole, die isotherme reversible Änderung der Absorption, Heller u. a. R. **83**, 231
— — die isotherme reversible Immobilisierung ihrer Teilchen, Heller u. a. R. **83**, 231
Thixotropie in Anstrichfarben, Gamble. R. **83**, 113
Thrombinaktivierung durch Chloroform im Plasma und Serum: Die Wirkungen des Chloroforms auf Oxalatplasma. — Die Wirkungen des Chloroforms auf Serum, Scheuring. R. **83**, 106, 107
Titan und Zirkon, verformbares, Kroll. R. **82**, 233
Titansalze in der Wasserreinigung, Upton u. a. R. **82**, 374
Ton, Bedeutung der Teilchengröße innerhalb seiner Fraktionen, Bray. R. **83**, 111
Tone, ein Instrument zur Messung ihrer Bearbeitbarkeit, Norton. R. **83**, 337
Topochemische Reaktionen s. ortsgebundene Reaktionen
Torf, seine chemische Kennzeichnung und analytische Untersuchung, Souci. O. **82**, 87
Trocknung körniger Feststoffe, Ceaglske u. a. R. **82**, 374
— mit Zerstäuber, Hunkel. R. **82**, 374
Tropfen-Phänomen, Riedel. O. **83**, 31
Tüpfelproben, Verbesserung ihrer Technik, Clarke u. a. R. **82**, 368
Tüpfelreaktionen zum mikrochemischen Nachweis zwei- und dreiwertiger Phenole, Kisser u. a. R. **83**, 234
Tylose, ihre Verwendung im chemisch-pharmazeutischen Laboratorium, Schmaltz. R. **82**, 374
Tyrosin, v. Przyłęcki u. a. R. **82**, 118

Ultrafilter aus Karborund, Duclaux u. a. R. **83**, 246
Ultramarinblau, seine röntgenographische Untersuchung und die seiner Reaktionsprodukte, Podschus u. a. R. **82**, 229
Ultramikroskopie mit einer neuen Lichtquelle, der Hg-Höchstdrucklampe, Hoffmann. O. **83**, 9
Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik, Bergmann. B. **82**, 126

Ultrazentrifuge. Herrichtung der Luftdruck-ultrazentrifuge von Henriot und Huguenard für biologische Zwecke, und Fortsetzung, Gratia. R. 83, 233
Ultrazentrifugierung der Bakteriophagen, Gratia. R. 83, 233
— des Hämolysins, Paic u. a. R. 83, 233
— des in vitro gezüchteten Vakzinevirus, Gratia u. a. R. 83, 234
— des Pflanzenvirus, Gratia u. a. R. 83, 233
— einiger bakteriziden Bestandteile des normalen Kaninchenserums, Gratia u. a. R. 83, 234
— hämolytischer Seren (Agglutinine, Sensibilisatoren, Alexin), Gratia u. a. R. 83, 233
— und Kristallisation eines Gemisches aus Tabakmosaikkrankheitsvirus und Bakteriophagen, Gratia u. a. R. 83, 233

Vakuolen- und Zellsaft, Konzentration der in ihnen gelösten Stoffe, Phillis u. a. R. 82, 120
Vakuolenkontraktion in Pflanzenzellen, Hartmair. R. 82, 232
Vakzinevirus, in vitro gezüchtet, seine Ultrazentrifugierung, Gratia. R. 83, 234
Vanadin in organischen Sedimenten, Bader. R. 82, 115
Verfahrenstechnik. B. 82, 377
Verstärkerfolien, ihre Beurteilung und Eigenschaften, Hartmann. R. 82, 371
Versteinerte Wälder, Kräusel. R. 82, 367
Vibrationsdämpfung durch Kautschuk, Bewertung, Yerzley. R. 83, 112
Vibrationsviskosimetrie, Auerbach. O. 82, 24
Vinylazetat, seine Polymerisation, Blaikie u. a. R. 82, 126
Virus, Bakteriophag, Gen und Krebserreger, ihr biologischer Zusammenhang, v. Darányi. R. 83, 239
— s. a. Pflanzenvirus, Tabakmosaikkrankheitsvirus, Vakzinevirus
Viskoselösungen, ihre Reife, Lottermoser und Wultsch. O. 83, 180
Viskosimetrie bei Einwirkung von Vibration, Auerbach. O. 82, 25
— Porenviskosimetrie des übermolekularen Aufbaues in Lösungen, Wislicenus. R. 83, 106
Viskosität der kolloiden Arsensulfidlösungen, Boutaric u. a. R. 83, 231
— der Lösungen von Seifengemischen in Gegenwart von Kresolen, Angelescu und Ciortan. O. 82, 304
— der Na-Stearatlösungen in Gegenwart von Kresolen, Angelescu und Ciortan. O. 82, 164
— eines Arsensulfidsols in verschiedenen Stadien seiner Entwicklung unter Einfluß des gleichen Elektrolyten, Thévenet. R. 83, 232
— genügt eine einzige Konstante für die Darstellung ihrer Konzentrationsabhängigkeit von hochpolymeren Verbindungen, Sakurada. O. 82, 345
— und Molekulargewicht von Hochpolymeren, Staudinger. O. 82, 129
— von Ölen und gechlorten Diphenylen, beeinflußt durch den Druck, Dow u. a. R. 82, 372
Vitalfärbung der Plastiden mit Rhodaminen, Strugger. R. 82, 232
— und osmotischer Druck, Großfeld. R. 83, 111
— zytoplasmatischer Granula, Morita. R. 82, 122
Vitalfärbungen am Säugetierei, Arnold. R. 83, 243
Vitamin- und Hormonforschung, Ergebnisse, Ruzizka und Stepp. B. 83, 118
Vitamine, Fermente, Hormone, Ammon u. a. B. 83, 118
Vulkanisationscharakteristik von Abkömmlingen des Merkaptobenzothiazols, Harman. R. 82, 234

Wachs, seine Fällung aus seiner Lösung in Propan, Anderson u. a. R. 82, 372
Wachstum der Hefe, seine Messung durch Änderungen des p_H in der Nährlösung, Hartelius. R. 83, 238
— Einfluß des Heteroauxins auf das Streckenwachstum des Hypokotyls von Helianthus annuus, Ruge. R. 82, 122
— Einfluß von Neutralsalzen auf das Streckungswachstum der Avana-Koleoptile, Wuhrmann. R. 83, 243
Wachstums- und elektrische Potentialdifferenzen bei Avena-Koleoptilen, Ramshorn. R. 83, 238
Wälder, versteinerte, Kräusel. R. 82, 367
Waschmittel, neue Erfahrungen und Anregungen auf dem Gebiete ihrer Erzeugung, Lindner. R. 83, 114
Wasser. Adsorption von Fluoriden aus Salzen mittels Aluminiumoxydgels, Boruff u. a. R. 83, 246
— Bleivergiftungsgefahr durch Leitungswasser, Fuchß, Bruns und Haupt. B. 83, 117
— seine Durchlässigkeit durch Isolierstoffe — Kautschuk, synthetische Harze und andere organische Stoffe, Taylor u. a. R. 83, 113
Wässer mit niedrigem p_H, ihr Einfluß auf Zeolithe, Behrman u. a. R. 83, 115
— natürliche, Entfernung ihrer Fluoride durch „Defluorite", Swope u. a. R. 82, 374
Wasserglas, festes, seine Auflösung in Wasser, Müller u. a. R. 83, 337
Wasserreinigung mit Hilfe von Titansalzen, Upton u. a. R. 82, 374
Wasserstoff, sein Durchtritt durch organische Polysulfidharze, Sager. R. 83, 244
— zur Bildung von Kolloiden, Zenghelis u. a. R. 83, 231
Wasserstoffatome, Einfluß der Temperatur auf ihre Reaktion mit der Gefäßwand, Kornfeld. R. 83, 229
Wassertier. Die Gleichheit der Alkoholgehalte des Wassers des Organismus eines Wassertieres und des Außenmediums; Argument zugunsten der Hypothese eines an die Eiweißkörper gebundenen Wassers, Nicloux. R. 83, 240
Weichlot-Flußmittel, Barber. R. 83, 243
Wellenbegriff, seine Entdeckung, Uller. B. 83, 249
Windsichten, seine Physik und Technik, Gonell. R. 82, 374

Zahnschmelz, polarisationsoptische Erforschung seiner Struktur, Harders-Steinhäuser. S.-R. **83**, 86

Zell- und Vakuolensaft, Konzentration der in ihnen gelösten Stoffe, Phillis u. a. R. **82**, 120

Zelldurchdringung, ihre Kinetik, Jaques. R. **82**, 118

Zelle. Die Abhängigkeit der Aufnahme und Speicherung basischer Farbstoffe durch Pflanzenzellen von inneren und äußeren Faktoren, Borriß. R. **83**, 110

— Einfluß anorganischer Salze auf die Aufnahme und Abgabe von Farbstoffen durch die pflanzliche Zelle, Drawert. R. **83**, 110

— lebende. Der ultraviolette Mikrostrahlstich, ein neues Mittel zum Studium kolloider Vorgänge, Tchakhotine. R. **83**, 234

— Unentbehrlichkeit der mitogenetischen Strahlung für die Zellteilung, Salkind. R. **83**, 111

— Verhalten der einzelnen Zellbestandteile fixierter pflanzlicher Gewebe gegen saure und basische Farbstoffe bei verschiedener Wasserstoffionenkonzentration, Drawert. R. **83**, 239

— s. a. Pflanzenzelle

Zellen. Adsorption von Farbstoffen an Zellwänden und ihre Verdrängung durch anorganische Salze, Kersting. R. **83**, 110

— Die Aufnahme von Sulfosäurefarbstoffen seitens pflanzlicher Zellen — ein Beispiel der adenoiden Tätigkeit der Protoplasten, Collander u. a. R. **83**, 237

— Einige Beobachtungen von Doppelbrechung am lebenden Protoplasma, an einigen Zellorganellen und der Zellwand, Ullrich. R. **83**, 237

— lebende, abnorme Kern- und Zellteilungen, Shigenaga. R. **82**, 122

— — in der Teilung, ihre mikrurgische Untersuchung, Wada. R. **83**, 238

— kataphoretische Versuche an den Pollenmutterzellen einiger Pflanzen, Yamaha. R. **82**, 122

— thermo- und photochemische Erscheinungen bei ihrem Absterben, Lepeschkin. R. **82**, 116, 232

— Vakuolenkontraktion in Pflanzenzellen, Hartmair. R. **82**, 232

Zellkern, seine Vitalfärbung mit basischen Farbstoffen, Bank. R. **83**, 243

Zellmembranen, kutinisierte, ihre submikroskopische Struktur, Meyer. R. **83**, 243

Zellstoff, Möglichkeiten seiner Gewinnung aus Lignit, Beyschlag. R. **83**, 339

Zellstoffe aus der gesamten Baumwollpflanze, Macormac u. a. R. **82**, 372

Zelltod, Ries. R. **83**, 241

Zellulose. Das Eindringen des Wassers in das Zellulosegerüst. Die Austauschreaktion zwischen Zellulose und schwerem Wasser, Champetier u. a. R. **83**, 231

— Deformationsmechanismus und Quellungsanisotropie bei Hydratzellulose-Gelen verschiedenen Quellungsgrades, Hermans und de Leeuw. O. **82**, 58

Zellulose, Die Bewertung der Äthylzellulose durch Belastungs-Verlängerungs-Kurven. Plastifizierungsmittel, Baß u. a. R. **83**, 246

— Die optische Unterscheidung ihrer verschiedenen Arten, Frey-Wyßling. R. **82**, 369

— Dielektrische Untersuchungen an Azetonlösungen der Nitro- und Azetylzellulosen, Lee und Sakurada. O. **82**, 194

— Eigenschaften und Anwendungen von Äthylzellulose, Koch. R. **83**, 338

— Einfluß von Lignin auf die Gärung zellulosehaltiger Stoffe, Olson u. a. R. **82**, 372

— für künstliche Därme, Weingand. R. **83**, 112

— ihr Hydroxylalkyläther, Schorger u. a. R. **83**, 338

— ihre Konstitution, Staudinger. R. **82**, 235

— ihre mizellare Struktur, Mc Bain. R. **83**, 106

— Vergleich der dielektrischen Eigenschaften von Triazetylstärke und Triazetylzellulose und die dielektrischen Eigenschaften der Benzollösungen der Tribenzyl- und Palmitylzellulose, Sakurada und Lee. O. **82**, 67

— Zellobiose- bzw. Glukoseazetat, Temperaturabhängigkeit ihres Dipolmomentes, Lee und Sakurada. O. **82**, 72

— s. a. Azetylzellulose

Zelluloseäther, wasserlösliche, Bock. R. **83**, 245

Zellulosederivate, ihre Diffusion, Polson. O. **83**, 172

Zelluloseester, gemischte, zur Herstellung von Lacken, Fordyce u. a. R. **83**, 112

Zelluloseesterlacke, gemischte, ihre Haltbarkeit, Gloor. R. **83**, 246

Zellwände, ihre submikroskopische Morphologie, Frey-Wyßling. R. **82**, 370

— pflanzliche, ihr Aufbau, Wergin. R. **83**, 238

Zement und Klebstoff, ein neuer anorganischer, Hubbell. R. **82**, 234

Zeo-Karb H zur Entfernung von $NaHCO_3$ aus dem Wasser, Applebaum u. a. R. **83**, 341

Zeolithe unter Einfluß von Wässern mit niedrigem p_H, Behrman u. a. R. **83**, 115

Zerkleinerungsverfahren, mechanische, ihr Wirkungsgrad, Smekal. R. **83**, 106

Zerstäubungstrockner, Hunkel. R. **82**, 374

Ziegel, Aufsaugeprobe zur Bestimmung des Ausblühens, Mc Burner u. a. R. **82**, 234

Zirkon und Titan, verformbares, Kroll. R. **82**, 233

Zwiebelschuppen, Erregungsvorgang in ihrer Oberepidermis, Umrath. R. **82**, 231

Zwischenzustände, die bei chemischen Umwandlungen fester Stoffe durchschritten werden, Hüttig. R. **82**, 229

Zytoplasma der Purkinje'schen Fäden im Herzen des Schafes, seine Doppelbrechung, Schmidt. R. **83**, 242

— elektrische Ladungen des gesunden und kranken, Keller. R. **82**, 121

Zytoplasmatische Granula, ihre Vitalfärbung, Morita. R. **82**, 122

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig.
Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — DA 1200 I.Vj. — Pl. 4.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Juni 1938

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Stellv. Vorsitzende: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Prof. Dr. H. Siedentopf, Jena, Kaiser-Wilhelm-Straße 7

Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32

Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Doz. Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der April-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch J. Reitstötter und K. Doehler:

Doehler, Hermann, Direktor, Lauf a. d. Pegnitz, Hüttenweg 12.

Durch J. Böhm und F. K. Münzberg:

von Hoffmann, Fritz, Prag XVI, Stefanieková 43.

Adressen-Änderungen

Götte, Dr.-Ing. Ernst, früher Düsseldorf, jetzt Dessau, Blücherstr. 4.

von Klobusitzky, Dr. Dionysio, M. D., die Anschrift lautet jetzt: Instituto Biologico, Caixa postal 2821, São Paulo (Brasilien).

Sarluy, A., Koog aan de Zaan (Holland), früher Breestraat, jetzt Parallelweg 56.

Tagesnachrichten

Bologna. Prof. Dr. G. B. Bonino erhielt bei seinem Vortrag vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 7. Mai ds. Js. die Hofmann-Plakette.

Bonn. Geh. Rat Prof. Dr. H. Kayser, Mitherausgeber der „Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie", beging vor kurzem seinen 85. Geburtstag.

Fortsetzung umstehend.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung

Breslau. Dr. G. Haberland, planmäßiger Assistent an der Universität Breslau, erhielt einen Lehrauftrag für ausgewählte Kapitel der organischen Chemie in der Naturwissenschaftlichen Fakultät.

Dozent Dr. C. Kröger, Oberingenieur am Institut für Chem. Technologie der Techn. Hochschule und der Universität Breslau, wurde zum n. b. a. o. Prof. ernannt.

Budapest. Dozent Dr. A. v. Buzágh wurde zum korrespondierenden Mitglied der Ungarischen Akademie gewählt.

Essen a. d. Ruhr. Der Arbeitsplan des Hauses der Technik sieht für das Sommersemester 1938 folgende Vorträge vor: 23. Mai: Prof. Dr.-Ing. H. Kuron-Berlin, Neue Erkenntnisse in der Bodenchemie. 14. Juni: Prof. Dr.-Ing. e. h. Schulze-Dortmund, Stand und Ziele in der Entwicklung der Baustähle. 20. Juni: Dr. phil. F. Eisenstecken-Dortmund, Stand unserer Kenntnisse über die Korrosion und den Korrosionsschutz von Eisen und Stahl (1932—1937). 22. Juni: Prof. H. Weiss-Straßburg, Die Struktur der Mineralölprodukte und ihre Bedeutung für die Technik. 24. Juni: Dr.-Ing. E. Raisch-München, Technische und wirtschaftliche Gesichtspunkte für die Anwendung der Wärme- und Kälteschutzstoffe. 5. Juli: Dir. Dr.-Ing. E. Schmidt-Mannheim, Die Zellstoffindustrie im Rahmen des Vierjahresplanes.

Frankfurt a. M. Dozent Dr. habil. E. Jenckel, Abteilungsleiter am KWI. für physikal. Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem, wurde zum Direktor des neu errichteten Kunststoffinstituts in Frankfurt a. M. ernannt.

Freiburg i. Br. Dr. habil. L. Holleck wurde die Dozentur für physikalische Chemie in der naturwiss. Fakultät der Universität Freiburg erteilt.

Dr. S. Kautz, Assistent in der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Freiburg, erhielt einen Lehrauftrag für quantitative organische Mikroanalyse.

Halle a. d. S. Dr. L. Wolf, o. Prof. für physikalische Chemie an der Universität Würzburg, wurde in gleicher Eigenschaft an die Universität Halle berufen.

Karlsruhe i. B. Die Errichtung eines Institutes für Lebensmittelchemie in der Fakultät für Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe wurde vom Reichserziehungsministerium genehmigt. Das neue Institut untersteht Prof. Dr. K. Täufel, der gleichzeitig in Personalunion wie bisher als Direktor die Staatl. Lebensmitteluntersuchungsanstalt leitet.

Kopenhagen. Dr. Walter Engell, Dozent an der Technischen Hochschule Kopenhagen, wurde zum Prof. der Metallchemie ernannt.

Leipzig. Prof. Dr. W. Jost, bisher n. b. a. o. Prof., wurde zum a. o. Prof. ernannt als Nachfolger von Prof. Dr. Böttger.

Marburg a. d. Lahn. Dr. habil. Gerhard Hesse wurde die Dozentur für das Fach organische Chemie an der Universität Marburg verliehen.

München. Die Sommertagung 1938 des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und Ingenieure im NS.-Bund Deutscher Technik findet in der Zeit vom 17. bis 19. Juni 1938 in München statt.

Prag. Prof. Dr. K. Brass, Vorstand der Lehrkanzel für chem. Technologie organischer Stoffe, wurde zum Rektor der Deutschen Technischen Hochschule Prag für 1938/39 gewählt.

Wien. Dozent Dr. W. Machu, Wien, Mitglied des Österreichischen Patentamtes, erhielt die Lehrbefugnis an der Techn. Hochschule über das Gebiet „Chemische Technologie anorganischer Stoffe mit besonderer Berücksichtigung des Oberflächenschutzes".

Betriebsfertige

Ultraschallgeräte nach Dr. Claus

Anwendungen:

A. Dispergierungen:

flüssig in flüssig
flüssig in gasförmig
fest in flüssig
Spaltung hochpolymerer Moleküle
thixotrope Verflüssigung
Peptisation

B. Koagulation:

Koagulation von Aerosolen

C. Orientierungseffekte:

Orientierung von dimensionalen Teilchen

Auskünfte durch die alleinige Herstellerin:

Dr. Steeg & Reuter S&R **Bad Homburg** v. d. H.

Gegr. 1855

Staatliche Porzellan-Manufaktur Berlin

Briefadresse:
Berlin NW 87
Wegelystraße 1

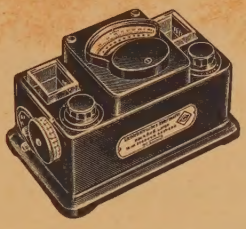
Telegrammadresse:
Porzellane Berlin

Geräte für Filtration und Dialyse

Ultrafiltriergeräte nach Bechhold-König D.R.P.
für die Ultrafiltration und Elektro-Ultrafiltration
Porzellan-Filtriertiegel, -Filtrierstäbchen D.R.P.
glühbeständig, gewichtskonstant
Nutschen mit auswechselbaren Sieb- oder porösen Schalen
dicht aufeinandergeschliffen, D.R.P.
Heizbare Nutschen mit Bodenheizung D.R.P.
Filtrierkerzen — Ballonfilter
Porzellane für Zentrifugen

Kataloge und Angebote auf Verlangen kostenlos

Lichtelektrisches Kolorimeter



Preis RM 350.—

Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode.
Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper.
Reagensglaseinsatz für Serienmessungen.
Zusatzgerät für Spektrallampen.
Monochromatische Filter.

Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung.

Weitere Druckschriften: Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.

DR. B. LANGE
DR. B. LANGE BERLIN-DAHLEM
SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE
Berlin-Dahlem, Garystr. 45/47 FERNRUF: 764939

Wasserdichte Dächer

Wände und Mauern erhalten Sie unter Garantie durch die kalt streichbare gummiartige Dachschutz- und Isoliermasse „Paratect". Kein Ablaufen! Kein Reißen! Lieferbar in Schwarz, Rot und Grün. Prospekt K kostenlos.

Rost-Schutz

Rosten wird verhindert durch den metallischen Rostschutzanstrich „Paratect-Silber-Metall", spritz- u. streichfertig, äußerst ergiebig. 1 kg = ca. 15 qm. Bester Schutz für Eisen, Blech, auch für Holz und Beton. Prospekt K R kostenlos.

Alleinherstellerin: „Paratect", Borsdorf / Leipzig.

Diesem Heft liegt die Bestellkarte für die
Einbanddecke zu Band 82/83
der **„Kolloid-Zeitschrift"** bei

Emil Passburg und Berthold Block
PB 80

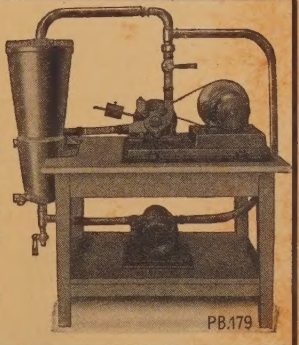
Gesellschaft m. b. H.

Berlin-Charlottenburg 4
Fernsprecher: Berlin 963123

Kolloidmühlen
Verdampfer
Vakuum-Trockner

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, einzudampfen, zu trocknen, dann wenden Sie sich an uns. Unsere

Versuchsapparate
sind für **Industrie-Laboratorien**
unentbehrlich


PB 179

Chemie-Literatur:

neu und alt in großer Auswahl:

Hugo Blanck, Chemiebuchhandlung,
Berlin-Charlottenburg 2, Knesebeckstraße 94
Spezialkataloge gratis!

A.) Geschäfts- und Kredit-**AUSKUNFTE** innerh. Deutschl. direkt v. Platz RM 0.80 bzw. RM 1.— u. Freiumschlag! (Mit Abweichungen lt. Geschäftsbeding.) — Zur weit. Einführg. erhalten Nicht-Abonnent. nur geg. Einsendg. dies. Scheines ein Verzeichn. d. Auskunftserteiler u. 10 Anfragezettel auf 1 Monat z. Probe. Gesch.-Bed.: grat. u. franko!

B.) **SPEZIALAUSKUNFTE** bei Beteiligungen usw. Nach vorheriger Vereinbarung der Gebühren mit der Zentrale.

C.) **EINZUG** von **FORDERUNGEN!**

„HANDELS-RAT" R. Sommer & Co., Auskunfts- und Inkassovermittlung
Postanschrift: Leipzig S. 36. (Als Inkassovermittlung zugelassen!)

Wertvolle Neuerscheinungen:

Gerbereichemisch. Taschenbuch

Herausgegeben von der **Vereinigung akademischer Gerbereichemiker Darmstadt (VAGDA).** 4., vermehrte und verbesserte Auflage, 1938. XII, 334 Seiten, mit 65 Abb. und zahreichen Tabellen. Preis geb. RM. 10.—

Die Bleivergiftungsgefahr durch Leitungswasser

Bearbeitung des Materials der Leipziger Bleivergiftungsfälle im Jahre 1930 vom juristischen, hygienisch-medizinischen und chemischen Standpunkt. Herausgegeben und bearbeitet von Dr. **Heinrich Fuchß,** Rechtsanwalt und Notar, Leipzig; Dr. **Hayo Bruns,** Professor, vorm. Direktor des Hygienischen Instituts in Gelsenkirchen, Hannover; Dr. **Hugo Haupt,** Professor, Chemiker und Sachverständiger für Wassersachen, Bautzen. 1938. VIII, 93 Seiten. Preis kartoniert RM. 5.—

Virus und Viruskrankheiten bei Menschen, Tieren und Pflanzen

Biologische Einführung in die allgemeinen Forschungsergebnisse, praktischen Anwendungen und Arbeitsmethoden. Von Dr. med. **Gustav Seiffert,** Medizinalrat a. D., Planegg-München. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 46.)* 1938. XI, 221 Seiten, mit 7 Abbildungen. Preis RM 16.—, geb. RM 17.—

Physikochemische Grundlagen der histologischen Methodik

Von Prof. Dr. **K. Zeiger,** Abteilungsvorsteher am Anatomischen Institut der Albertus-Universität in Königsberg. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 48.)* 1938. XII, 202 Seiten. RM 14.—, in Leinen geb. 15.—

Höhenstrahlung (Ultrastrahlung)

Von Dr. phil. nat. **Erwin Miehlnickel,** Potsdam-Berlin. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 44.)* 1938. XVI, 316 Seiten, mit 69 Abbildungen im Text. Preis RM 23.50, in Leinen geb. RM 25.—

Piezoelektrizität des Quarzes

Von Dr. **Adolf Scheibe,** Oberregierungsrat als Mitglied bei der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 45.)* 1938. XII, 233 Seiten, mit 175 Abbildungen im Text. Preis RM 20.—, in Leinen geb. 21.—

Entomologie

Mit besonderer Berücksichtigung der Biologie, Ökologie und Gradationslehre der Insekten. Von Dr. phil. **Walter Speyer,** Regierungsrat und Mitglied der Biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Leiter der Zweigsstelle in Stade (Hann.). *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 43.)* 1937. XI, 194 Seiten. Preis RM. 13.—, in Leinen geb. RM 14.50

Dynamik der deutschen Acker- und Waldböden

Von Dr. **W. Laatsch,** Geologisches Institut der Universität Halle. 1938. XII, 270 Seiten, mit 16 Abbildungen auf 4 Tafeln und 56 Textfiguren. Preis RM 20.—, in Leinen geb. RM 21.50

Unlängst erschienen:

Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen

Von Dr. **Wilhelm Jost,** Professor an der Universität Leipzig. *(Band 2 der Sammlung „Die chemische Reaktion".)* VIII, 231 Seiten, mit 60 Abbildungen. 1937. Preis RM 20.—, geb. RM 21.—

Grundlagen der Photochemie

Von Dr. **K. E. Bonhoeffer,** o. Prof. u. Direktor des Instituts für physik. Chemie an der Universität Leipzig, und Dr. **P. Harteck,** Priv.-Doz. für Chemie an der Universität Hamburg. *(Band 1 der Sammlung „Die chemische Reaktion".)* VIII, 295 Seiten, mit 73 Abbildungen und 30 Tabellen. 1933. Preis RM 24.—, geb. RM 25.—

Atomspektren und Atomstruktur

Eine Einführung für Chemiker und Physiker. Von Dr. **Gerhard Herzberg,** Privatdozent für Physik an der Technischen Hochschule in Darmstadt, z. Z. Carnegie-Gastprofessor für Physik an der Universität Saskatoon, Sask. (Kanada). *(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 37.)* XV, 188 Seiten, mit 79 Abbildungen und 21 Tabellen. 1936. Preis RM 13.—, geb. RM 14.—

Vom gleichen Verfasser erscheint in kurzem:

Molekülspektren und Molekülstruktur

I. Zweiatomige Moleküle. Etwa 320 Seiten, mit 175 Figuren u. zahlreichen Tabellen. Etwa RM 25.—

Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution

Von Prof. Dr. **R. Kremann,** mitbearbeitet von Priv.-Doz. Dr. **M. Pestemer.** *(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 41.)* XVI, 225 Seiten, mit 30 Abbildungen. 1937. Preis RM 16.—, geb. RM 18.—

Molekülgrößen-Bestimmungen hochpolymerer Naturstoffe

Von Dr. **M. Ulmann,** Berlin-Dahlem. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 39.)* XII, 194 Seiten, mit 55 Abbildungen und 31 Tabellen. 1936. Preis RM 14.—, geb. RM 15.—

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Diesem Heft liegt ein Prospekt der Verlagsbuchhandlung Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., bei über Lepeschkin, Kolloidchemie des Protoplasmas, 2. Aufl. und Zeiger, Physikochemische Grundlagen der histologischen Methodik.